

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ena Peričić

SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA GRAFEN OKSID/POLIANILIN
KOMPOZITNIH ELEKTRODA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić

doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Irena Škorić

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na predloženoj temi, svim savjetima i pomoći, hvala za strpljenje i razumijevanje pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem se mag. ing. cheming. Denisu Sačeru koji mi je pomogao u izradi eksperimentalnog i teorijskog dijela. Posebna zahvala za uloženo vrijeme i trud, sve savjete i znanje koje je podijelio sa mnom, motivaciji i dobroj volji koja mi je pomogla pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na beskrajnoj podršci pri studiranju i izradi ovog završnog rada.

Sažetak

U ovom radu provedena je spektroskopska i mikroskopska karakterizacija grafen oksid/PANI kompozitnih elektroda. GO je pripremljen u laboratoriju po Hoffmanovoj metodi, a elektrode za ispitivanje pripravljene su nakapavanjem suspenzije grafenova oksida na Pt lim te sušenjem tijekom 24 sata na sobnoj temperaturi. Funkcionalizacija GO provedena je inkubacijom Pt podloge (0.25 cm^2) s nanesenim GO ($50\text{ }\mu\text{L}$) u 10 mL otapala uz anilin u koncentraciji od 0.1 mol/dm^3 . Kao otapala za anilin korišteni su $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$, 1 M HCl , fosfatni pufer $\text{pH}=5$ te sustav voda/metanol u omjeru 9:1. Pripremljene elektrode ispitivane su metodom cikličke voltametrije, pretražnim elektronskim mikroskopom, termogravimetrijskom analizom, XPS metodom i FTIR metodom.

Rezultati pokazuju da je najveća količina vezanog anilina na površinu GO dobivena u slučaju vezanja koje je provedeno iz sulfatno kiselog medija, odnosno akumulacijom anilina iz kiselih otopina dolazi do kemijske reakcije između GO i anilina pri čemu nastaje polianilin ili njegov oligomer. Nakon što je elektroda modificirana polarizacijom u kiselom mediju dobiveni spektri ostaju slični spektrima nakon akumulacije pa se može zaključiti da su sličnih produkti prisutni na elektrodi nakon akumulacije i nakon polarizacije. Akumulacija anilina u otopini pufera nije rezultirala promjenama u strukturi GO, a isto tako do promjene nije došlo ni tijekom naknadne polarizacije što navodi na zaključak da elektrodu nije moguće modificirati u spomenutoj otopini. Nadalje, rezultati provedbe akumulacije u metanolu ukazuju da dolazi samo do fizikalne adsorpcije anilina na površinu GO, a do oksidacije dolazi tek nakon polarizacije u kiseloj otopini.

Termogravimetrijskom analizom ispitana je termalna stabilnost uzoraka te količina prisutnog kisika u uzorku GO. Najprije se uočava gubitak interkalirane vode. Relativno manji gubitak mase u temperaturnom području raspada kisikovih skupina ($200\text{--}600^\circ\text{C}$) u funkcionaliziranom uzorku dovodi do zaključka da je prilikom funkcionalizacije došlo i do redukcije samog grafenovog oksida.

Ključne riječi: grafen, grafen oksid, polianilin, kompozitne elektrode

Abstract

In this work, spectroscopic and microscopic characterization of graphene oxide (GO)/PANI composite electrodes, was carried out. GO was prepared in the laboratory by Hoffmans method and electrodes were prepared by pouring the suspension of graphene oxide on Pt sheet and then left to dry for 24 hours at room temperature. GO functionalization was carried out by incubating substrate of Pt (0.25 cm²) with the applied GO (50 µl) in 10 ml solvent along with 0,1 mol/dm³ aniline. 1 M H₂SO₄, 1 M HCl, phosphate buffer (pH=5) and the system water/methanol (9:1) were used as solvents for the aniline. Prepared electrodes were studied by cyclic voltammetry, scanning electron microscop, thermogravimetric analysis, XPS method and FTIR method.

Results shows that the maximum amount of bound aniline to the surface of GO is obtained in the case of attachment from sulphate-acid medium, or in other words reaction between GO and aniline happens by accumulation of aniline from acid solutions, wherein polyaniline or his oligomer occurs. Similar products are present on the electrode after the accumulation and after polarization, what can be inferred from similar spectra. Accumulation of aniline in a buffer solution did not result in changes in the structure of GO, as well as the subsequent polarization, which suggest that the electrode cannot be modified in the buffer solution. Furthermore, as seen from the results of the accumulation in the methanol, aniline is only physicaly adsorbed on the surface of the GO, and as for the oxidation, it occurs only after the polarization in the acidic solution. The thermal stability of the samples as well as the amount of oxygen present in the sample were examined through thermogravimetric analysis. First, the loss of intercalated water is observed. The relatively lower weight loss in the temperature range of oxygen groups dissolution (200-600 ° C) in a functionalised sample leads to the conclusion that the functionalization led to the reduction of the GO.

Key words: graphene, graphene oxide, polyaniline, composite electrodes

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DIO	3
2.1.	STRUKTURA I SVOJSTVA GRAFENA	3
2.2.	DOBIVANJE GRAFENA.....	6
2.3.	PRIMJENA GRAFENA.....	8
2.4.	SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA GO.....	9
2.5.	POLIANILIN (PANI).....	13
2.6.	SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA POLIANILINA	16
2.7.	METODE KARAKTERIZACIJE	18
2.7.1.	Ciklička voltametrija	18
2.7.2.	Pretražni elektronski mikroskop (SEM).....	20
2.7.3.	Termogravimetrijska analiza (TGA)	21
2.7.4.	SPEKTROSKOPSKE METODE.....	22
2.7.4.1.	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija	22
2.7.4.2.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala	23
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1.	KEMIKALIJE	24
3.2.	ISPITIVANJE GRAFENOVOG OKSIDA I FUNKCIONALIZIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA CIKLIČKOM VOLTAMETRIJOM.....	26
3.3.	ISPITIVANJE GRAFENOVOG OKSIDA I FUNKCIONALIZIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA PRETRAŽNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM.....	28
3.4.	ISPITIVANJE GRAFENOVOG OKSIDA I FUNKCIONALIZIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA TERMOGRAVIMETRIJSKOM ANALIZOM.....	29
3.5.	ISPITIVANJE GRAFENOVOG OKSIDA I FUNKCIONALIZIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA RENDGENSKOM FOTOELEKTRONSKOM SPEKTROSKOPIJOM (XPS METODA).....	30
3.6.	ISPITIVANJE GRAFENOVOG OKSIDA I FUNKCIONALIZIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA INFRACRVENOM SPEKTROMETRIJOM S FURIEROVOM TRANSFORMACIJOM SIGNALA (FTIR METODA)	31
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	32
4.1.	CIKLIČKA VOLTAMETRIJA.....	32
4.2.	SKENIRAJUĆI ELEKTRONSKI MIKROSKOP	34
4.3.	TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA	38
4.4.	RENDGENSKA FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA (XPS METODA).....	39
4.5.	INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FURIEROVOM TRANSFORMACIJOM SIGNALA (FTIR METODA)	43
5.	ZAKLJUČCI	46

6.	POPIS SIMBOLA I KRATICA	47
7.	LITERATURA	48

1. UVOD

Fulereni, ugljikove nanocijevi i grafen su najčešće istraživani alotropi ugljika. Od svih navedenih, nedavno otkriveni grafen privukao je najviše interesa zbog svojih jedinstvenih svojstava. Njegova svojstva proizlaze iz dvodimenzionalne konjugirane strukture i istraživanja su usmjerena na unapređivanje procesa dobivanja grafena. Strogo govoreći, grafen se odnosi na aromatski ugljikov materijal atomarne debljine, ali najčešće je u praksi teško izbjeći grafen s više slojeva ^[1]. Nadalje, nedavna istraživanja sugeriraju da proizvodnja grafena u velikim količinama može biti puno jeftinija od proizvodnje ugljikovih nanocijevi. Listovi grafena su prema tome mnogo atraktivniji kao atomski tanke, ali ipak snažne komponente za nanoelektrične i nanoelektromehaničke uređaje ili kao strukturne jedinice novih nanomaterijala. Za proizvodnju novih korisnih materijala na temelju grafena, grafen mora biti dostupan u velikim količinama. Razvijene su razne metode proizvodnje grafena, a s obzirom da je grafit relativno jeftin i lako dostupan u velikim količinama najviše se koriste i razvijaju metode koje uključuju dobivanje grafena iz grafita. Bez obzira na sve, uspješno dobivanje grafena ostaje izazov i mnogi istraživači se sada fokusiraju na derivate grafita, posebno grafitov oksid. U procesu sinteze, održavanje listova grafena odvojenim je najbitniji i najizazovniji dio. Nezaštićeni listovi grafena spontano aglomeriraju i prelaze u strukturu grafita što se može spriječiti kemijskom funkcionalizacijom. Funkcionalne grupe koje se nalaze na površini grafitovog oksida sadrže kisik i pružaju reaktivna mjesta za kemijsku modifikaciju. Kemijsko vezanje odgovarajućih organskih grupa na površinu grafitovog oksida ne samo da vodi do fizikalne separacije listova grafena nego i omogućava stvaranje stabilnih disperzija grafena tijekom sinteze što je bilo vrlo teško postići korištenjem ugljikovih nanocijevi. Kemijski modificirani grafen može se miješati s drugim polimerima u otopini, dajući tako novu skupinu električnih vodljivih nanokompozita s relativno niskim troškovima. Listovi grafena mogu biti i dalje modificirani kontrolirajući njihov oblik, veličinu i kemijsku strukturu. Premda se metode sinteze, komercijalne proizvodnje i funkcionalizacije grafena snažno razvijaju i ubrzano napreduju, ostaje još mogućnosti koje treba istražiti i izazova koji se trebaju savladati pa se stoga može reći da je istraživanje primjene materijala na bazi grafena tek započelo ^[2].

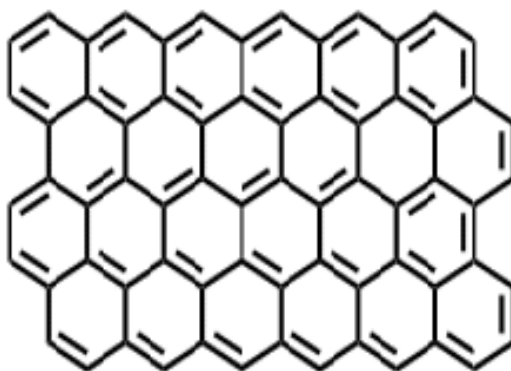
Cilj ovog rada bio je određivanje najboljih uvjeta za uspješno provođenje funkcionalizacije uzorka GO. Pripremljene elektrode podvrgnute su spektroskopskoj karakterizaciji metodom cikličke voltametrije, SEM, TGA, XPS i FTIR metodom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. STRUKTURA I SVOJSTVA GRAFENA

Grafen je monosloj grafita unutar kojeg su ugljikovi atomi sp^2 hibridizirani i tvore heksagonsku strukturu (slika 2.1.1.). Unutar slojeva grafena, atomi su povezani jakom σ_{c-c} vezom, a najbitnija značajka strukture je dvodimenzionalnost gdje svaki ugljikov atom ima π orbitalu koja doprinosi delokalizaciji elektrona. π -veza ne doprinosi samo vodljivosti grafena, nego i slabim interakcijama između slojeva grafena što kao posljedicu ima klizanje slojeva jedan preko drugog. Osim toga, grafen ima strukturne „defekte“ koji uključuju prazna mjesta, rubove/pukotine, adsorbirane nečistoće itd. Vodljiva i valentna vrpca grafena se dodiruju pa se grafen smatra poluvodičem bez zabranjene zone.

Posljednjih nekoliko godina grafen privlači sve više pozornosti zbog svojih jedinstvenih električnih, toplinskih, mehaničkih, optičkih i elektrokemijskih svojstava. Grafen ima veliku specifičnu površinu ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), veliku pokretljivost nositelja naboja na sobnoj temperaturi ($10\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), dobru toplinsku vodljivost ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), visoki Youngov modul elastičnosti (1.0 TPa) i dobru optičku transmitanciju (97,7 %) [3]. Zbog svojih odličnih svojstava, grafen se koristi u kombinaciji s drugim funkcionalnim materijalima kao što su nanočestice ili polimeri te nalazi primjenu u različitim područjima kao što su senzori, izvori energije, vodljivi zasloni, kompozitni filmovi, visokofrekventni tranzistori i fotonaponske ćelije.



Slika 2.1.1. Shematski prikaz strukture grafena

Električna svojstva

Električna svojstva grafena privukla su najviše pažnje. Na niskim temperaturama grafen pokazuje vrlo visoku mobilnost nositelja naboja što ga čini izvanrednim vodičem elektriciteta. U grafenu elektroni mogu prelaziti udaljenosti od nekoliko mikrometara bez pojave raspršenja pod standardnim uvjetima. Ovo jedinstveno svojstvo dovodi do snažnog dipolnog efekta električnog polja s koncentracijom nosioca naboja 10^{13} cm^{-2} čija pokretljivost na sobnoj temperaturi doseže vrijednost do $15\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [3].

Toplinska svojstva

Odlična svojstva toplinske vodljivosti grafena čine ga pogodnim materijalom za toplinsko upravljanje. Nedavno je zabilježeno da toplinska vodljivost monosloja grafena na površini SiO_2 iznosi oko $600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, prelazeći toplinsku vodljivost materijala poput bakra koji se danas koristi u elektronici [3].

Mehanička svojstva

Čvrstoća grafena bez prisutnih defekata iznosi 42 N m^{-1} , a Youngov modul elastičnosti je 1.0 TPa pa se grafen pokazao kao jedan od najčvršćih materijala. Grafen se odlikuje odličnom otpornošću prema savijanju i torzijskim deformacijama, a monosloj grafena može podnijeti razne stupnjeve aksijalne kompresije [3].

Optička svojstva

Monosloj grafena apsorbira veliki dio bijele svjetlosti i transmitancija se linearno mijenja s porastom broja slojeva u grafenu. Zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima grafen nalazi nove primjene u infracrvenoj optici i optoelektronici. Također, sve se više razvijaju spektroskopske metode koja su brze, nedestruktivne, čiste i lako se primjenjuju u određivanju broja slojeva u grafenu.

Elektrokemijska svojstva

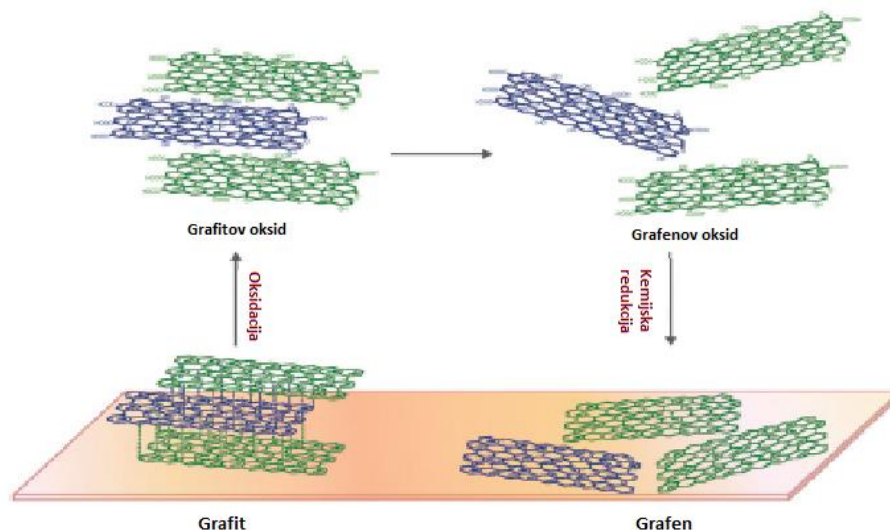
Grafen pokazuje odlična elektrokemijska svojstva kao što su brza kinetika prijenosa elektrona, izvanredna električna provodnost, dobra elektrokatalitička aktivnost, veliki kapacitet uz dobru kemijsku stabilnost itd. Mjerenjima je određena električna provodnost u iznosu od 64 S cm^{-1} što je približno 60 puta bolje od monosloja ugljikovih nanocijevi („SWCNTs-single-walled carbon nanotubes“). Nadalje, grafen posjeduje veliku gustoću negativnog naboja zbog velikog broja funkcionalnih skupina na površini grafena koji nastaju

tijekom sinteze grafena iz grafita. Stoga, grafenske elektrode posjeduju dobru elektrokatalitičku aktivnost za različite vrste anorganskih i organskih spojeva kao što su na primjer dopamin, slobodne baze DNA, glukoza i vodikov peroksid. Grafenske elektrode pokazuju dobra svojstva kao aktivne elektrode u elektrokemijskim superkondenzatorima s velikim kapacitetom. Specifični kapacitet grafena povećava se s brojem slojeva pa on iznosi za grafen s 1-2 sloja $80 \mu\text{F cm}^{-2}$, dok je za grafen s više slojeva mnogo veći ($394 \mu\text{F cm}^{-2}$) [3].

2.2. DOBIVANJE GRAFENA

Postoje različite metode pripreme grafena, a neke od najznačajnijih su mehaničko raslojavanje grafita, epitaksijalni rast, organska sinteza iz nižih ugljikovodika, kemijsko raslojavanje grafita i elektrokemijske metode sinteze.

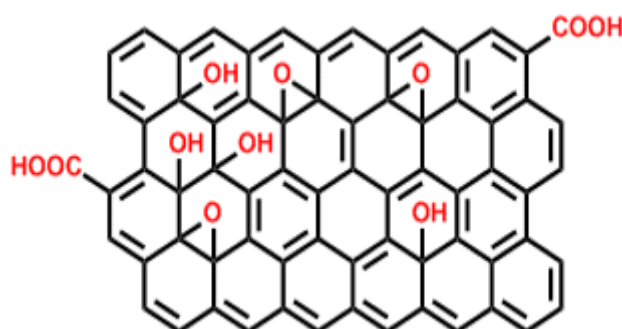
Kemijska sinteza reduciranog grafenovog oksida (rGO) koji pokazuje dobra svojstva uključuje više koraka obrade od kojih su bitni oksidacija grafita do GO u prisutnosti jakih kiselina (koncentrirane sumporne kiseline i dušične kiseline) i oksidacijskog sredstva (KMnO_4 ili KClO_3) uz ultrazvučno raslojavanje te redukciju GO do rGO koristeći redukcijsko sredstvo poput natrijevog borhidrida i hidrazin hidrata (slika 2.2.1). Redukcija se najčešće provodi pri sobnoj ili blago povišenoj temperaturi, a velika prednost su i jednostavne metode kemijske modifikacije, stoga je dobivanje GO kemijskom redukcijom obećavajuća metoda za komercijalnu proizvodnju GO zbog relativno jednostavne „scale up“ procedure.



Slika 2.2.1. Sinteza grafena iz grafita

Jedan od problema koji se javlja kod kemijskog postupka dobivanja grafena je tendencija stvaranja aglomerata prilikom redukcije ili čak težnja za ponovnim stvaranjem grafitne strukture zbog van der Waalsovih interakcija što rezultira smanjenjem specifične površine materijala. Sprječavanje nastanka aglomerata jedan je od problema sinteze koje treba otkloniti za masovnu proizvodnju grafena. Dodatkom neke druge molekule ili polimera može se spriječiti nastanak aglomerata, ali prisustvo nepoznatog stabilizatora većinom nije poželjno.

GO je tanki, jednoslojni materijal dobiven raslojavanjem grafitovog oksida ultrazvukom u vodenom mediju. Na svojoj površini GO sadrži razne funkcionalne skupine vezane na bazu i rubove poput epoksidne (O-C-O), hidroksilne (C-OH), karbonilne (C=O) i karboksilne (COOH) (slika 2.2.2). Prisutnost funkcionalnih skupina omogućava topljivost GO u vodi i organskim otapalima, ali mu smanjuje električnu vodljivost pa je glavni cilj redukcije GO eliminacija vezanih kisikovih funkcionalnih skupina i uklanjanje strukturnih defekata odnosno regeneracija sp^2 hibridizirane strukture. Pri redukciji potrebno je ukloniti epoksi i hidroksi grupe koje se nalaze u ravnini.



Slika 2.2.2. Shematski prikaz strukture grafenova oksida

Posljednjih nekoliko godina ubrzano se razvijaju nove i usavršavaju postojeće metode sinteze grafena s ciljem optimizacije uvjeta proizvodnje i svojstava grafena.

2.3. PRIMJENA GRAFENA

Kao što je već naglašeno, zbog svojih izvanrednih svojstava, grafen se primjenjuje u različitim područjima te se koristi u kombinaciji s drugim kompozitnim ili funkcionalnim materijalima kao što su nanočestice, polimeri itd. Nanostrukturirani materijali na bazi ugljika uz vodljive polimere su važni materijali koji posjeduju nova i poboljšana svojstva u usporedbi s izoliranim komponentama. Slično kao i kod drugih polimernih nanokompozita, kemijska i fizikalna svojstva kompozita grafena i vodljivih polimera uvelike ovise o disperznosti materijala kroz polimer i o prirodi i tipu interakcija između komponenti koje se mogu mijenjati ovisno o načinu pripreme. Sinteza vodljivih polimernih nanokompozita zahtjeva potpunu kontrolu eksperimentalnih uvjeta koji upravljaju brojnim kombinacijama strukture i nečistoća koje se mogu vezati na polimer. Strukture vodljivih polimera imaju dugi π -konjugirani sustav izmjenjujućih jednostrukih i dvostrukih veza koji se protežu kroz glavni lanac polimera. Neutralni polimeri postaju vodljivi dopiranjem. Kemijska vrsta odgovorna za dopiranje je dopant koji ostaje pripojen polimernom lancu kao protu-ion koji neutralizira naboj. Svojstva vodljivih polimera ovise o strukturi i morfologiji koji su određeni metodom sinteze, protu-ionima i drugim varijablama. Jedan od najčešćih nanokompozita na temelju grafena su polimerni nanokompoziti koji pokazuju odlična toplinska, električna, mehanička, optička i elektrokemijska svojstva u usporedbi s drugim uređenim polimerima ili grafenom.

2.4. SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA GO

IR apsorpcijska spektroskopija je važan alat za karakterizaciju funkcionalnih skupina i pokazuje da rubovi GO najvjerojatnije sadrže funkcionalne skupine koje uključuju sp^2 i sp^3 hibridizirane kisikove atome. Postoje XPS podaci o interakciji susjednih kisikovih grupa kao što su npr. epoksidne i hidroksilne grupe, a interakcije uvelike ovise o okolišu atoma. Prisutni kisik veliki je problem pa su istraživanja usmjerena na određivanje količine uklonjenog kisika i raslojavanja GO budući da su kemijska i toplinska redukcija grafenovog (ili grafitovog) oksida obećavajuće metode za izolaciju grafenovih slojeva iz grafita za komercijalnu proizvodnju. Na primjer, FTIR analize toplinski reduciranog GO nakon 200 °C u struji argona pokazuju uklanjanje vode, hidroksilnih, epoksidnih i karboksilnih grupa. Elementarna analiza pokazuje da je omjer C:O grafitovog oksida porastao s 2:1 na 10:1 kod reduciranog GO nakon toplinskog tretiranja. 27 % kisika uklonjeno je nakon zagrijavanja na 180 °C i dodatnih 10 % na temperaturi iznad 180 °C. Još uvijek nedostaje eksperimentalnih podataka za karakterizaciju strukture GO i utvrđivanje mehanizma kemijske i toplinske redukcije GO. Jedan od razloga je u poteškoćama povezanim s analizom podataka sustava kojeg karakterizira slučajan raspored kisikovih grupa. Strukturni raspored kisikovih grupa u GO samo je djelomično istražen.

IR spektroskopija korisna je za određivanje sastava i mehanizma nastanka grafenovog/grafitovog oksida. Većinom se koristi za utvrđivanje spektralnih promjena pripremljenog GO na sobnoj temperaturi ili nakon kemijske ili toplinske redukcije. Korištenjem ove metode javljaju se problemi pri određivanju kemijskog sastava GO. Preklapanje pikova na području od 1650-1850 cm^{-1} komplicira interpretaciju spektra tako pripremljenog GO. Nemoguće je razlučiti ove IR pikove bez korištenja dodatnih diferencijalnih metoda pa ove poteškoće mogu dovesti do pogrešnih zaključaka. Na primjer, pik na 1630 cm^{-1} GO i 1570 cm^{-1} rGO pripisani su asimetričnim vibracijama karboksilnih grupa, djelomično zbog toga što doprinos ketona u ovom području nije mogao biti razdvojen. Prisutnost ostalih vrsta, kao istezanja i svijanja hidroksilnih skupina i estera, također komplicira identifikaciju karboksila i ketona u području nižih frekvencija (800-1500 cm^{-1}). Bez obzira na sve poteškoće, jedino su IR mjerenja dovoljno osjetljiva za određivanje prisutnosti karbonilnih grupa. Nadalje, potvrđena je prisutnost epoksidnih grupa, ali utvrđivanje njihovih vibracijskih pikova nejasno je u većini slučajeva. Pikovi između 1000-1180 cm^{-1} mogu pripadati ketonima, eterima, esterima ili hidroksilnim ili karboksilnim

grupama. Još jedan izazov bio je identifikacija C-O istezanja CO i CO₂ na 2200-3000 cm⁻¹ koje se preklapa sa širokim pikom C-OH (2800-3600 cm⁻¹), a koje proizlazi iz interakcija različitih funkcionalnih grupa (npr. tercijarni alkoholi, enoli, fenoli i COOH) koje stvaraju vodikove veze različite jakosti [4].

Razumijevanje mehanizma redukcije GO važno je jer se fizikalna svojstva značajno mijenjaju tijekom redukcije. Najviše poteškoća javlja se u određivanju temperature na kojoj se uklanja određena kisikova skupina.

Pri toplinskoj redukciji nastaju različite vrste radikala koji su do sada bili nedovoljno proučavani. Potrebno je odrediti mehanizam reakcije radikala, a to je poseban izazov obzirom da su radikali jako reaktivni. Osim toga, prilikom redukcije nastaju različite deformacije strukture i defekti uglavnom služe kao veze za kemisorpciju i formiranje radikala.

Istraživanje toplinske redukcije i interakcije nasumično raspoređenih funkcionalnih grupa kisika koje se nalaze na rubovima i u ravnini, pravilna karakterizacija i identifikacija postojećih funkcionalnih grupa na sobnoj temperaturi je vrlo važna i provedena je IR spektroskopijom. Rezultati mjerenog IR apsorpcijskog spektra pružaju informaciju o tipu kisikovih grupa formiranih tijekom procesa oksidacije. Eksperimentalni spektri snimljeni na sobnoj temperaturi su reproducibilni pokazujući da su nastale kisikove vrste u uzorcima slične. Jedina razlika među njima je relativna jakost specifičnih apsorpcijskih pikova koji se pripisuju određenim kisikovim funkcionalnim skupinama ukazujući da postoji kvantitativna razlika koja je posljedica njihove nasumične distribucije. Općenito, IR apsorpcija ovisna je o kemijskoj funkcionalizaciji rubova i bazne ravnine GO i njihovoj koncentraciji što ovisi o uvjetima sinteze. Na primjer, modificirana Hummersova metoda vodi do snažnog pika povezanog s C=O/COOH i C-OH područjima višeslojnog GO sa oštrim pikom na 3000-3700 cm⁻¹ zbog velikog doprinosa vode te OH i COOH grupe. IR apsorbancija je jača što je više slojeva GO filma [4].

Slučajna raspodjela kisikovih grupa komplicira analizu IR spektra zbog utjecaja „okoline“ na svaku vrstu što dovodi do pomicanja pikova, a posebno otežavajuća okolnost je preklapanje pikova.

Široka vrpca C-OH proizlazi iz prisutnosti OH (3000-3700 cm⁻¹) i COOH (3550 cm⁻¹) grupa kao i prisutnosti vode. Molekule vode su ili umetnute između nakupina GO ili adsorbirane na površinu GO slojeva. U ovom širokom piku iznad 3000 cm⁻¹ nalaze se doprinosi C-OH istezanja na 3549, 3619, 3620 i 3695 cm⁻¹ koji su pripisani COOH skupinama, peteročlanim

laktonskim prstenima i OH skupinama istezanja zaostale vode. Epoksidi ($1280\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$) su također prisutni sa specifičnim doprinosom na oko 850 cm^{-1} . Istezanje na $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ odgovara istezanju sp^2 hibridiziranog $\text{C}=\text{C}$. Njegov intenzitet značajno ovisi o okolini. Ovo područje preklapa se s $\text{C}=\text{O}$ vibracijama ketona i 1,3-benzokinona.

Oblik i širina pikova daje informacije o koncentraciji svake pojedine kisikove grupe u pojedinom uzorku. Na primjer, apsorbancija je najveća za GO s 5 slojeva i u višeslojnom GO ukazujući da doprinos $\text{C}-\text{O}$ i $\text{C}-\text{OH}$ dominira u odnosu na relativno manji doprinos COOH i $\text{C}=\text{O}$. Jednoslojni uzorci GO pokazuju znatno jači doprinos COOH s relativno slabim doprinosima $\text{C}-\text{OH}$ i $\text{C}=\text{O}$. Pri interpretaciji IR spektra trebalo bi uzeti u obzir konjugacijski efekt sp^2 hibridiziranog $\text{C}=\text{C}$ glavnog lanca na vibracijske frekvencije koje se mogu pomaknuti za $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ zbog kisikovih interakcija.

Kod uzorka GO s 5 slojeva uklanjanje hidroksilnih skupina počinje na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i slijedi ga uklanjanje epoksidnih ($125\text{ }^{\circ}\text{C}$), karboksilnih skupina ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$) i ketona ($175\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ovi eksperimentalni podaci potvrđuju da se epoksidne, karboksilne i ketonske grupe raspadaju na višim temperaturama od hidroksilnih. Nadalje, spojevi s epoksidnom i karboksilnom skupinom počinju se raspadati na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ u jednoslojnom GO, tj. prije nego u uzorcima GO s više slojeva. Glavni razlog je izostanak zaostale vode kod jednoslojnog GO koja je potrebna za stvaranje dodatnih karbonila.

Koncentracija kisikovih grupa tijekom zagrijavanja ovisi o početnoj koncentraciji karboksilnih i karbonilnih grupa na sobnoj temperaturi i sposobnosti OH-radikala da napadnu te grupe.

Rezultirajuće „slučajne“ interakcije sklone su pomicanju i proširivanju IR vibracijskih pikova. Vibracijske frekvencije kisikovih funkcionalnih grupa pomiču se ili na više ili na niže valne duljine (za približno $20\text{--}50\text{ cm}^{-1}$). Ovaj fenomen povezan je s efektom raspršenja jakosti Londonovih sila, vodikovih veza i dipol-dipol interakcija između kisikovih grupa, a značajan je i doprinos efekta π konjugacije. Na primjer, kad su dvije COOH grupe nalaze jedna do druge dolazi do pomicanja pika za oko 10 cm^{-1} od originalnog pika. Kao rezultat, $\text{C}-\text{OH}$ istezanja COOH veze pojavljuje se na nižim frekvencijama. Još jedan od interakcijskih efekata je proširenje pika kada se jedna OH grupa nalazi u blizini druge OH grupe što rezultira i interakcijama H-veza.

Nakon zagrijavanja na $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ većina kisikovih skupina, kao što su OH, karbonilne, epoksidne, karboksilne i neki eteri, su uklonjene. Nema preostale apsorpcije na oko 1600--

1750 cm^{-1} (COOH grupe) i na oko 3000-3700 cm^{-1} (C-OH grupe) što potvrđuje uklanjanje ili reakciju karboksilnih grupa.

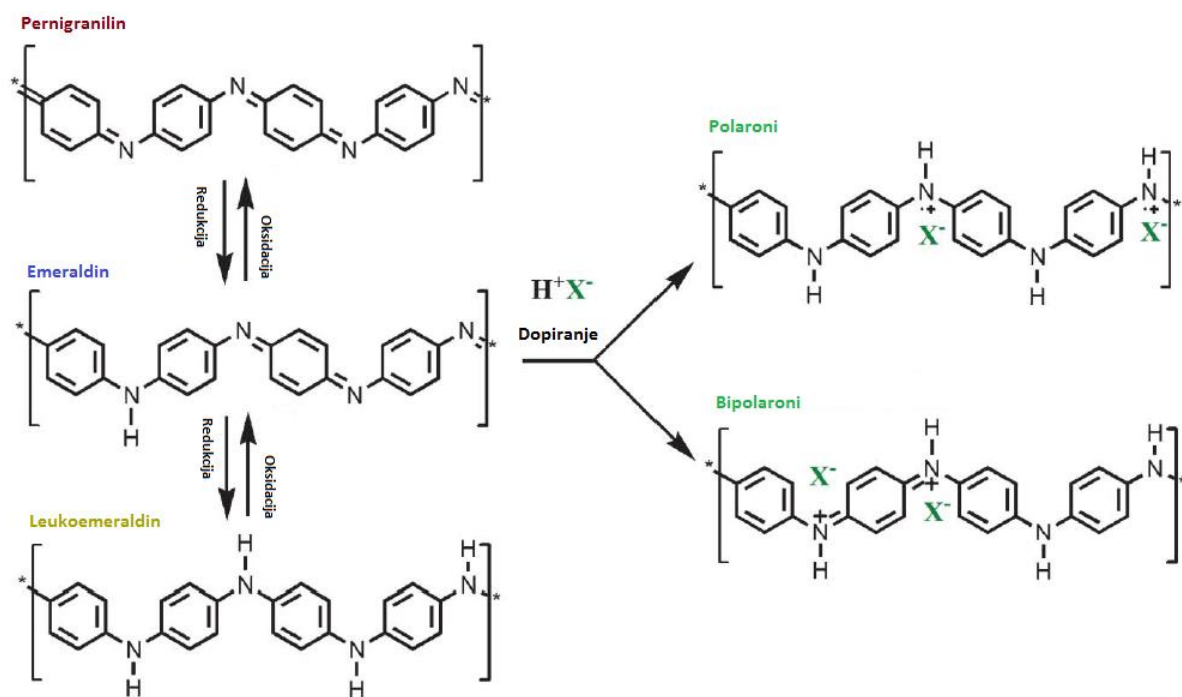
Toplinska redukcija GO ostaje nepotpuna i da bi se razumjelo nepotpuno uklanjanje kisika važno je uzeti u obzir i nekoliko drugih faktora kao što su početna količina ukupnog kisika u uzorku, utjecaj debljine uzorka i početni postotak karboksilnih, karbonilnih i hidroksilnih grupa. Iako početna količina kisika na sobnoj temperaturi varira od uzorka do uzorka koji su približno jednake debljine, eksperimentalni podaci pokazuju da to nije dominantni faktor, tj. ne određuje direktno količinu preostalog kisika nakon toplinske redukcije. Osim toga, debljina filma također nije glavni faktor u određivanju količine zaostalog kisika. Relativne količine hidroksila, karboksila i karbonila prema ukupnoj početnoj količini kisika imaju bitnu ulogu pri zagrijavanju na umjerenim temperaturama. Preostala količina kisika i efikasnost uklanjanja kisika tijekom toplinske redukcije direktno ovise o njihovim početnim koncentracijama. Veća količina hidroksilnih skupina povećava efikasnost C=O eliminacije što vodi do nižih količina preostalog kisika nakon toplinske redukcije.

Toplinska redukcija GO generira strukturne defekte koji proizlaze iz uklanjanja nasumično distribuiranih kisikovih grupa proizvodnjom CO_2 ili CO ostavljajući kisik u obliku vrlo stabilnih etera. Predloženo je nekoliko mehanizama toplinske redukcije počevši s vodom kao inicijatorom za proizvodnju slobodnih radikala koji sadrže kisik što vodi do dodatnih reakcija radikala. Propagacija ovih reakcija odvija se putem kisikovih grupa GO filma. Novonastale vrste nakon ovih reakcija određuju količinu kisika u strukturi reduciranog GO nakon zagrijavanja.

IR i XPS eksperimentalni podaci pokazuju da je zagrijavanje od 5 minuta nedovoljno za potpuno uklanjanje kisika čak i na temperaturi od 850 $^{\circ}\text{C}$. XPS spektar pokazuje da duže vrijeme zagrijavanja vodi do sveukupno niže koncentracije kisika. Preostali kisik vidi se u C-O i C=O komponentama C 1s i O 1s spektra. Ovo ukazuje da toplinska redukcija dužim zagrijavanjem na visokim temperaturama uklanja većinu karbonilnih grupa (C=O), ostavljajući dosta etera (C-O). Duže vrijeme zagrijavanja uvelike povećava efikasnost redukcije i smanjuje temperaturu potrebnu za uklanjanje većine kisika iz GO ^[4].

2.5. POLIANILIN (PANI)

Među vodljivim polimerima, PANI ima jedinstvena svojstva kao što su stabilnost pri standardnim uvjetima, visoku vodljivost, laku sintezu, niske troškove i jednostavno dostupne monomere. Elektrokromizam PANI pojavljuje se u različitim oksidacijskim stanjima: u reduciranom obliku leukoemeraldinu je žut, u polu oksidiranom emeraldinskom obliku plav, a u oksidiranom obliku pernigranilinu je ljubičasto crn (slika 2.4.1). PANI može biti protoniran kiselinama što rezultira tzv. strukturom zelene emeraldinske soli koja je jedini vodljivi oblik tog polimera. Pri procesu dopiranja PANI nastaju dva tipa nositelja naboja: polaroni i bipolaroni (slika 2.4.1). Tip i količina nositelja naboja su ključni faktori koji utječu na vodljivost, optička svojstva, reaktivnost i mikrostrukturu PANI.



Slika 2.4.1. Shematski prikaz različitih struktura i nosioca naboja PANI.

PANI se dobiva oksidacijom anilina, koja se može provesti kemijskim (zajedničkim oksidacijskim sredstvom poput FeCl_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ili elektrokemijskim putem na pozitivnim anodnim potencijalima. Općenito, kemijskom polimerizacijom nastaju uzorci PANI zrnaste strukture, dok elektrokemijskim metodama nastaju vlaknasti materijali. Grafenov oksid (GO) dopiran polianilinom (PANI) pokazuje poboljšanu vodljivost od 10 S cm^{-1} i specifični kapacitet od 531 F g^{-1} u usporedbi s 2 S cm^{-1} i 216 F g^{-1} [5] koju pokazuje čisti PANI. PANI je koristan vodljivi polimer koji nalazi široku primjenu u elektronici, optici i

elektrokemiji zahvaljujući njegovoj niskoj cijeni i bez štetnog djelovanja na okoliš. Grafen/PANI nanokompoziti dijele jedinstvena svojstva grafena i PANI i naposljetku pokazuju različita poboljšana svojstva (električnu vodljivost, elektrokatalitičku aktivnost, toplinsku stabilnost itd.). Također, grafen/PANI nanokompoziti nalaze svoju primjenu u različitim područjima kao što su na primjer superkondenzatori.

Postoje različite metode sinteze grafen/PANI nanokompozita (*in situ* kemijska oksidacijska polimerizacija, *in situ* elektropolimerizacija, itd.) te se dobivaju uzorci različite morfologije. Elektrokemijska svojstva kao što su električna provodnost, elektrokatalitička aktivnost, elektrokemijska stabilnost i specifični kapacitet pokazuju znatno poboljšanje preformansi u grafen/PANI nanokompozitima. Na primjer, elektrokemijska provodnost grafen/PANI nanokompozita iznosi $8,66 \text{ S cm}^{-1}$ [5], što je više nego provodnost čistog PANI. Poboljšanje svojstva pripisuje se velikoj specifičnoj površini π konjugiranog 2D rGO i kovalentnoj vezi između PANI i rGO što pridonosi prijenosu elektrona. Veliko poboljšanje specifičnog kapaciteta rezultat je sinergijskog efekta između GO i PANI. PANI osigurava poboljšanje dodirne površine elektroda/elektrolit osiguravajući visoko elektroaktivna područja i kratak put odvijanja difuzije. Grafen/PANI kompoziti pokazuju također i poboljšanje toplinskih svojstava. Poboljšana toplinska stabilnost kovalentno veznog PANI-rGO kompozita može biti rezultat deponiranja PANI na površini rGO slojeva i prateće toplinske redukcije GO tijekom pripreme rGO koji na rubovima sadrži vezane NH_2 grupe. Osim toga, termogravimetrijska analiza PANI i PANI/grafen nanokompozita također pokazuje da je toplinska stabilnost PANI/grafen filmova veća i raspadanje PANI počinje tek oko 450°C , za razliku od čistog PANI koji se raspadati počinje na oko 400°C . Ova poboljšana stabilnost može biti rezultat stabilizirajuće interakcije između PANI i grafena. Poboljšana toplinska stabilnost jasno ukazuje da su π - π interakcije, elektronska privlačenja i vodikova veza između PANI i grafena dovoljno jake da spriječe raspad PANI.

Do danas su razvijene različite metode pripreme grafen/PANI nanočestica kao što su *in situ* kemijska oksidacijska polimerizacija, *in situ* elektropolimerizacija, interfacijalna polimerizacija, miješanje otopina itd. Zapravo, svojstva grafen/PANI nanočestica uvelike ovise o morfologiji i načinu pripreme. Vrlo je bitno odabrati odgovarajuću metodu pripreme da se dobije uređena struktura nanočestica kako bi se poboljšala svojstva. Uređena struktura grafen/PANI nanočestica osigurava i veliku kontaktnu površinu za ulazak/izlazak protona i brzu izmjenu iona s elektrolitom. Usprkos tome, metode pripreme moraju se još razvijati jer je

još uvijek veliki izazov pripremiti grafen/PANI nanokompozite uređene strukture i različitih poboljšanih svojstava.

Većina grafen/PANI nanokompozita povezana je nekovalentnim vezama, kao što su vodikova veza, elektronske i π - π interakcije. Proces je jednostavan i rezultira s manje destruktivnim učinkom na strukturu i svojstava, ali su interakcije između grafena i PANI slabije. S druge strane, kovalentna veza je jača i osigurava jaču interakciju grafena i PANI i rezultira smanjenjem međupovršinskog otpora i poboljšanim elektrokemijskim svojstvima. Stoga se preostale funkcionalne grupe GO i rGO mogu u potpunosti iskoristiti za vezanje PANI. Isto tako, značajan je napredak napravljen u razumijevanju mehanizma polimerizacije anilina, ali veliki je nedostatak manjak dodatnih eksperimentalnih podataka.

Sinergijski efekti koji nastaju uslijed kemijskih ili fizikalnih interakcija između polimera i grafena u vodljivom nanokompozitu proizveo je nova i poboljšana mehanička, toplinska, optička, kemijska, katalitička i električna svojstva što ove materijale čini vrlo poželjnim za primjenu u različitim područjima. Zbog kompleksnosti redoks strukture polimera kao i jake ovisnosti o svojstvima strukture, napredak u istraživanju novih kemijskih putova sinteze ovih spojeva u kontroliranim uvjetima je imperativ.

2.6. SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA POLIANILINA

IR spektri polimernih filmova formiranih na elektrodi tijekom anodne oksidacije anilina u različitim otopinama elektrolita pokazuju apsorpcijske pikove polimernih filmova na 3060, 1600-1585, 1500 i 700 cm^{-1} . Ovi pikovi karakteristični su za različita vibracijska stanja C-H i C-C veza aromatske jezgre. Pikovi na 3400, 3250, 3200, 3120 i 3080 cm^{-1} odgovaraju istezanju N-H veza, pikovi na 1310-1300 i 1250-1245 cm^{-1} pripisuju se istezanju C-N veza sekundarnih amina, a pikovi na 1625-1620 cm^{-1} odgovaraju istezanju C=N veza ^[6].

Iz ovih podataka vjerojatno je da se elektrokemijska polimerizacija anilina odvija formiranjem C-N=C i C-NH-C veza. Također, ovisno o vrsti elektrolita polimerizacija se može odvijati glava-rep ili glava-glava mehanizmom.

Nadalje, relativno jaki pikovi koji se pojavljuju između približno 900 i 700 cm^{-1} pripisuju se „out-of-plane“ svijanju C-H veze. Apsorpcijski pikovi koji se pojavljuju u ovom dijelu spektra koji se naziva otisak prsta vrlo su korisni u određivanju položaja supstituenta na aromatskom prstenu. Pri polimerizaciji anilina ovaj dio spektra može poslužiti za identifikaciju mehanizma polimerizacije.

Elektronski apsorpcijski spektar PANI filmova deponiranih na ITO stakalce pokazuje da zeleni PANI film ima dva pika na 380 i 870 nm. Tretiranjem s NH_4OH boja polimera mijenja se u tamno plavu i dva pika prebacuju se na kraće valne duljine od 310 i 625 nm, a intenzitet kasnijih pikova se smanjuje. S druge strane, elektrokemijskom redukcijom nestaje apsorpcija u vidljivom području i boja PANI mijenja se u svijetlo žutu. Ovi rezultati ukazuju da je pik na 870 nm rezultat dopiranja polimera.

Izlaganjem elektrokemijski reduciranog PANI zraku na nekoliko dana, primijećena je promjena u linearnosti Raman i IR spektra. U Raman spektru s pobudom od 514,5 nm, nove veze pripisuju se oksidacijskim jedinicama $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}-$ na 1475, 1223 i 1172 cm^{-1} .

IR spektar elektrokemijski reduciranog PANI filma deponiranog na Pt elektrodi pokazuje da je intenzitet apsorpcije na 1500 cm^{-1} jači nego kod PANI pripremljenog lužnatim tretmanom. Izlaganjem zraku, intenzitet ove veze smanjen je i linearnost IR spektra reduciranog PANI je slična onom PANI tretiranog lužinom. Reducirane ponavljajuće jedinice uvelike doprinose IR apsorpciji na 1500 cm^{-1} .

Ovi rezultati pokazuju da je visoko reducirani PANI osjetljiv na zrak i da reducirane jedinice prelaze u oksidirane izlaganjem zraku.

2.7. METODE KARAKTERIZACIJE

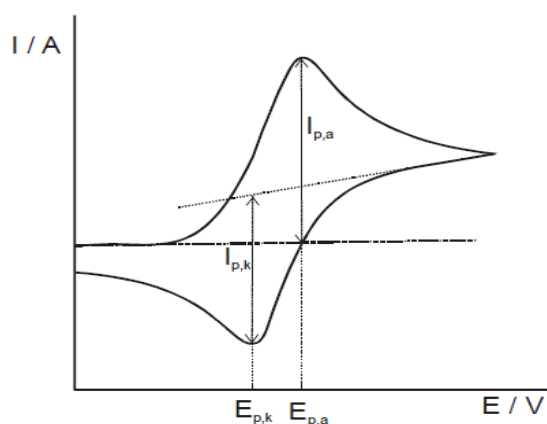
2.7.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija pripada skupini elektroanalitičkih tehnika mjerenja, u kojima je signal pobude linearno promjenjivi potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni je princip da se potencijal elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala ($E_{\text{poč}}$) do konačnog potencijala (E_{kon}) i natrag. Rezultat ovakve pobude je elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

- 1) Reverzibilni procesi. Prijenos naboja je puno brži od difuzije pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačinom. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.
- 2) Ireverzibilan proces. Prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.
- 3) Kvazireverzibilan proces. Procesi koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja.

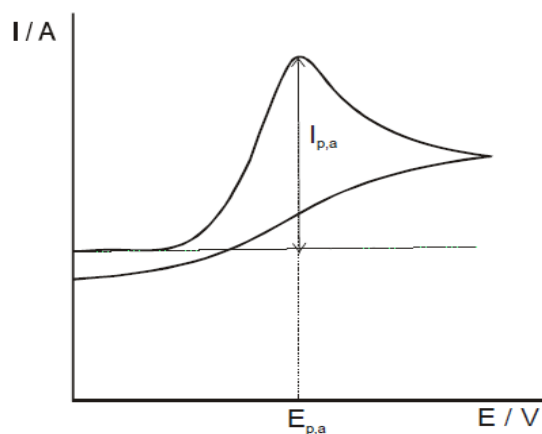
Tipičan voltamogram za reverzibilni proces dan je na slici 2.5.1.



Slika 2.5.1. Voltamogram za reverzibilni elektrodni proces.

Kod procesa oksidacije, tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste, kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlani dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode dostigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva stoga ima maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada i postupno se smanjuje struja odziva. Stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha. Nakon što je postignut konačni potencijal (E_{kon}) potencijal se počinje negativirati i približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces redukcije oksidiranog oblika što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Standardni potencijal redoks para se određuje kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala gdje postiže maksimalnu vrijednost.

Voltamogram ireverzibilne elektrodne reakcije u povratnom dijelu ne registrira strujni vrh jer se ne odvija elektrodni proces. Konstanta brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode vrlo je malena. Stoga elektrodna reakcija oksidacije reaktanta nastaje kod potencijala znatno pozitivnijeg od standardnog potencijala elektroaktivne vrste. Kod potencijala kod kojeg počinje proces oksidacije nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta. Potencijal vrha vala pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima s povećanjem brzine promjene potencijala.



Slika 2.5.2. Voltamogram za ireverzibilni proces.

U kvazireverzibilnoj reakciji oksidacije struja voltametrijskog odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Visina i oblik strujnih vrhova ovisi o koeficijentu prijelaza, konstanti brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode, brzini promjene potencijala i o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks sustava.

Ciklička voltametrija se provodi u troelektrodnom sustavu u otopini elektrolita. Referentna elektroda tijekom mjerenja ima stalan potencijal i pomoću nje se kontrolira potencijal radne elektrode. Protuelektroda omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu do radne elektrode čiji se potencijal mijenja linearno s vremenom. Ciklička voltametrija može se koristiti za određivanje koncentracije analizirane tvari, difuzijskog koeficijenta i formalnog (standardnog) redukcijskog potencijala analita, elektronske stehiometrije sustava, proučavanje oksidacijsko-redukcijskih procesa u različitim sredstvima, proučavanje adsorpcijskih procesa na površinama elektroda i kinetike prijenosa elektrona.

2.7.2 Pretražni elektronski mikroskop (SEM)

Elektronski mikroskop je uređaj kojim se uz pomoć uskog snopa elektrona dobiva uvid u mikrostrukturu promatranog uzorka, uz vrlo veliko povećanje. SEM slika se dobiva pravilnim pomicanjem snopa elektrona po površini uzorka.

Osnove rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoje se od bombardiranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeruju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka.

Prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti natrag. Takve odbijene elektrone nazivamo elektroni povratnog raspršenja ili BSE (engl. back scatter electrons). Njih detektiramo pomoću BSE detektora povratnog raspršenja. BSE pokazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzoraka, a ujedeno smanjuje efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka pa se uz njegovu upotrebu mogu snimiti i uzorci koji nisu električki vodljivi.

Drugi važan efekt koji se događa u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. Te izbijene elektrone nazivamo sekundarni elektroni ili SE (eng. secondary electrons). SE detektor pokazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji pa je posebno pogodan za proučavanje morfologije.

SEM je idealan uređaj za snimanje prijelomnih površina svih vrsta materijala. Koristi se za analize veličine i distribucije veličina čestica, poroznosti čestica, homogenost materijala, mehanička oštećenja i strukturni defekti te određivanje debljine i homogenosti filmova. SEM radi pri vrlo niskim radnim naponima čime se sprječava površinsko elektrostatsko nabijanje uzorka ^[7].

2.7.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

TGA je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti uzorka, koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Ukoliko pratimo promjenu mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govorimo o izotermnoj termogravimetriji, dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature prati dinamičkom termogravimetrijom. Ova metoda se može koristiti i za identifikaciju razgradnih produkata ukoliko se termogravimetrijski instrument poveže s masenim, plinskim ili infracrvenim spektrofotometrom. Toplinska stabilnost materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja ^[8].

2.7.4. SPEKTROSKOPSKE METODE

Spektrometrije čine dio instrumentalnih metoda i postupaka kojima se mogu dobiti informacije o kemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju separacije, detekcije i mjerenja energetske promjene što se događaju u atomskim jezgrama, atomskom elektronskom omotaču ili u molekulama kao posljedica interakcije s energijom. Ta energija može biti energija zračenja (elektrona, iona ili elektromagnetskog zračenja), toplinska, električna ili kemijska, a prati se posljedica te interakcije. Interakcija s uzorkom može se odvijati na atomskoj ili molekularnoj razini pa govorimo o atomskim, odnosno molekulskim spektrometrijama. Naziv spektrometrija može nositi svaki postupak mjerenja spektra, tj. mjerenje intenziteta zračenja ovisno o energiji, valnoj duljini ili frekvenciji zračenja.

2.7.4.1. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija („X-ray Photoelectron Spectroscopy“, XPS) ili elektronska spektroskopija za kemijsku analizu („Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“, ESCA) koristi se za proučavanje elementarne strukture i kemijskih stanja na površinskim slojevima uzoraka. Primjenjuje se na širokom spektru materijala, od metala i poluvodiča do organskih ili bioloških uzoraka i polimera.

XPS se temelji na međudjelovanju X-zraka s atomima na površini uzoraka, koje uzrokuje emisiju fotoelektrona s površine. Energije fotoelektrona, koje se analiziraju u elektronskom analizatoru, karakteristične su za pojedine elemente prisutne unutar volumena pobuđenja. XPS je izrazito površinska tehnika s dubinom uzimanja signala do 70 Å. Uz dodatak izvora ionskih snopova koji na kontrolirani način mogu uklanjati slojeve površine, XPS nalazi široku primjenu u dubinskom elementnom profiliranju uzoraka i mjerenju debljine i homogenosti tankih filmova.

Posebnost XPS tehnike leži u mogućnosti određivanja kemijskog stanja detektiranih elemenata na površinama, poput razlikovanja oksidacijskih stanja različitih elemenata ^[9].

2.7.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

FTIR je spektrofotometrijska metoda mjerenja koja se temelji na međudjelovanju infracrvenog zračenja i molekula, koje apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina, a odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnih za tu vrstu veze i skupinu koja vibrira. Iz položaja valnog broja (cm^{-1}) i intenziteta apsorpcijskih vrpce infracrvenog spektra dobivaju se podaci o kemijskoj prirodi i molekulskoj građi ispitivanog materijala. Spektrogram koji se dobije analizom obrađuje se matematičkim postupkom Fourierove transformacije koji pretvara IR spektar u spektar u frekvencijskoj domeni. Koristi se za kvalitativnu, kvantitativnu i strukturnu analizu materijala. Kako atomi u metalu nemaju takvih dipolnih oscilacija, metoda se ne koristi za metale. FTIR se može koristiti i za površinsku karakterizaciju, pogotovo poluvodičkih materijala. Koriste se valne duljine od 850 do 1300 nm, a razlučivanje površinskih defekata je oko 1 μm .

3. EKSPERIMENTALNI DIO

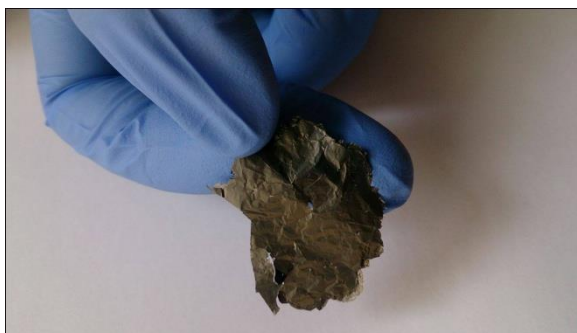
3.1. KEMIČALIJE

Sve otopine su priređene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode.

Tablica 3.1. Popis kemikalija i proizvođača

Kemikalije	Proizvođač
Grafenov oksid (GO)	priređen u laboratoriju po Hoffmanovoj metodi ^[10]
Anilin (C ₆ H ₅ NH ₂)	Merck
Sumporna kiselina (H ₂ SO ₄)	Lachner
Klorovodična kiselina (HCl)	Sigma-Aldrich
Redestilirana voda (H ₂ O)	-
Fosfatni pufer (KH ₂ PO ₄ /Na ₂ HPO ₄)	Kemika
Metanol (99.8 %)	Lachner
Etanol (96 %)	Alkaloid Skopje

Uzorak grafenova oksida (slika 3.1.1.) dobiven je raslojavanjem grafitovog oksida u redestiliranoj vodi korištenjem ultrazvučne kupelji. Korišten je uzorak grafenova oksida priređen u laboratoriju na način opisan u radu ^[10]. Spectra/Por porozna membrana, korištena je za dijalizu otopine GO. Pri tome je membrana napunjena otopinom grafenova oksida te je uronjena u čašu s redestiliranom vodom. Čaša je postavljena na magnetsku miješalicu i ostavljena tijekom 14 dana (slika 3.1.2). Voda u čaši mijenjana je svaki dan te je praćena vodljivost. Dijaliza je prekinuta kad je ionska vodljivost onečišćene vode u čaši postala konstantna i iznosila je 1.4 μS/cm, dok je električna vodljivost dijalizirane otopine GO iznosila 142 μS/cm pri masenoj koncentraciji od $\gamma = 8.5$ mg/mL.



Slika 3.1.1. Film GO dobiven sušenjem otopine kako bi se odredila masena koncentracija otopine GO



Slika 3.1.2. Dijaliza otopine grafenovog oksida

3.2. ISPITIVANJE GRAFENOVOG OKSIDA I FUNKCIONLIZIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA CIKLIČKOM VOLTAMETRIJOM

Elektrode za ispitivanje cikličkom voltametrijom pripravljene su nakapavanjem suspenzije grafenova oksida na Pt lim te sušenjem tijekom 24 sata na sobnoj temperaturi. Pt lim je prije pripreave uzorka poliran Al_2O_3 prahom ($d = 0,01 \mu\text{m}$) do zrcalnog sjaja kako bi se uklonile površinske nečistoće, ispran redestiliranom vodom te odmašćen u etanolu.

Funkcionalizacija GO provedena je inkubacijom Pt podloge (0.25 cm^2) s nanesenim GO ($50 \mu\text{L}$) u 10 mL otapala uz anilin u koncentraciji od 0.1 mol/dm^3 . Kao otapala za anilin korišteni su 1 M H_2SO_4 (uzorak GO-s), 1 M HCl (uzorak GO-c), fosfatni pufer $\text{pH}=5$ (uzorak GO-5) te sustav voda/metanol u omjeru 9:1 (uzorak GO-v).

U Petrijevu zdjelicu je dodano 10 mL otopina za inkubaciju te su elektrode uronjene na inkubaciju kroz period od 20 sati pri sobnoj temperaturi. Nakon provedene funkcionalizacije uzorci su izvađeni, temeljito isprani vodom te ostavljeni uronjeni da se ispiru sljedeća 2 sata u metanolu. Nakon ispiranja uzorci su ostavljeni da se osuše tijekom 24 sata na zraku te su kao takvi pripremljeni za cikličku voltametriju.



a)

b)

Slika 3.2. a) Potenciostat PAR EG&G i b) elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom

Osnovni dijelovi aparature su:

- potencijostat: PAR EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- detektor frekvencija: EG&G Princeton Applied Research, model 5210
- program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- kvarc kristalna nanovaga: SEIKO EG&G QCA 917
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija.

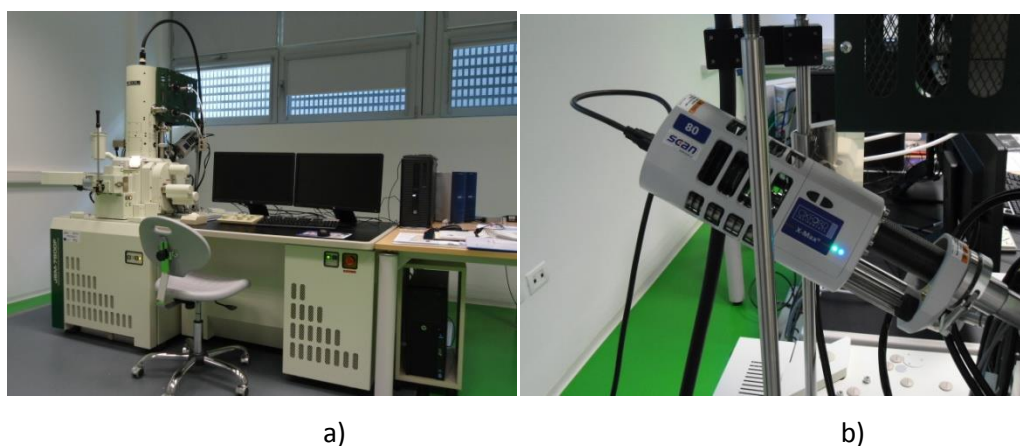
Sva mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu koji se sastoji od:

- radne elektrode:
 - EQCN platinska elektroda (9 MHz AT – rez) površine, $A = 0,2 \text{ cm}^2$ i osjetljivosti, $C_f = 8,19 \cdot 10^7 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,
 - platinska disk elektroda ($A = 0,07 \text{ cm}^2$)
- protuelektrode:
 - Pt-lim površine, $A = 1 \text{ cm}^2$,
- referentna elektroda:
 - zasićena kalomel elektroda (ZKE).

3.3. ISPITIVANJE GRAFENOVOG OKSIDA I FUNKCIONALIZIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA PRETRAŽNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM

Morfološke karakteristike uzoraka određene su korištenjem JSM/7800F pretražnog elektronskog mikroskopa s emisijom polja (FE-SEM) opremljenog s energijsko disperzivnim spektrometrom EDS X-Max^N 80, Oxford Instruments na Sveučilištu u Rijeci, Odjel za fiziku, slika 3.3.1.

Uzorci za SEM analizu pripremljeni su na način opisan u poglavlju 3.2. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom ispitani su uzorci grafen oksida (GO), modificirani uzorci nakon inkubacije (GO-s, GO-v) te modificirani uzorci nakon polarizacije cikličkom voltametrijom tijekom 25 ciklusa (GO-sc, GO-vc), dok je EDS analizom ispitan uzorak GO-sc.



Slika 3.3.1. a) JSM-7800F pretražni mikroskop s emisijom polja (FE-SEM), b) EDS detektor (energijsko disperzivni spektrometar) X-Max^N 80, Oxford Instruments

3.4. ISPITIVANJE GRAFENOVOG OKSIDA I FUNKCIONALIZIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA TERMOGRAVIMETRIJSKOM ANALIZOM

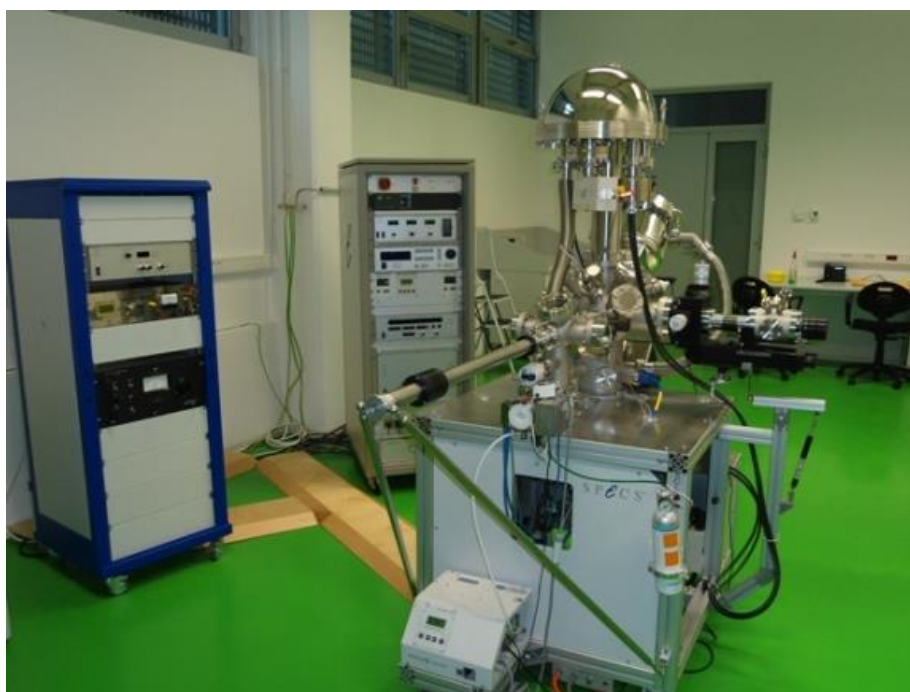
Toplinska postojanost GO i GO-sc uzorka određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500 (Slika 3.4.1.). Uzorci su pripremljeni na način opisan u poglavlju 3.2 te je uzorak prije analize pažljivo skinut sa Pt lima te je stavljen u Pt posudicu za TGA mjerenja. Mjerenje je provedeno u struji dušika, uz protok od 100 mL/min pri brzini zagrijavanja od 10°C/min u temperaturnom području od oko 25 °C do 700 °C.



Slika 3.4.1. Termogravimetar TA Instruments Q500

3.5. ISPITIVANJE GRAFENOVOG OKSIDA I FUNKCIONALIZIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA RENDGENSKOM FOTOELEKTRONSKOM SPEKTROSKOPIJOM (XPS METODA)

Uzorci GO, GO-s, GO-sc, GO-v te GO-vc pripremljeni su na način opisan u poglavlju 3.2. te su okarakterizirani XPS metodom koristeći SPECS XPS instrument, koji je opremljen sa Phoibos MCD 100 elektron analizerom i monokromatskim izvorom Al K α X-zraka energije zračenja 1486.74 eV na odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci. Prosječna vrijednost tlaka unutar UHV vakuumske komore tijekom mjerenja iznosila je 10⁻⁷ Pa. Za energiju od 10 eV, koliko je korišteno u eksperimentima, rezolucija je iznosila oko 0,8 eV.



Slika 3.5.1. SPECS XPS instrument

3.6. ISPITIVANJE GRAFENOVOG OKSIDA I FUNKCIONALIZIRANOG GRAFENOVOG OKSIDA INFRACRVENOM SPEKTROMETRIJOM S FURIEROVOM TRANSFORMACIJOM SIGNALA (FTIR METODA)

Uzorci za FTIR-ATR analizu također su pripremljeni na način opisan u poglavlju 3.2. te kvalitativno ispitani primjenom infracrvene apsorpcijske spektroskopije pomoću FT-IR spektrofotometra Perkin Elmer Instruments, Spectrum One, povezanog s računalom (slika 3.6.1.).

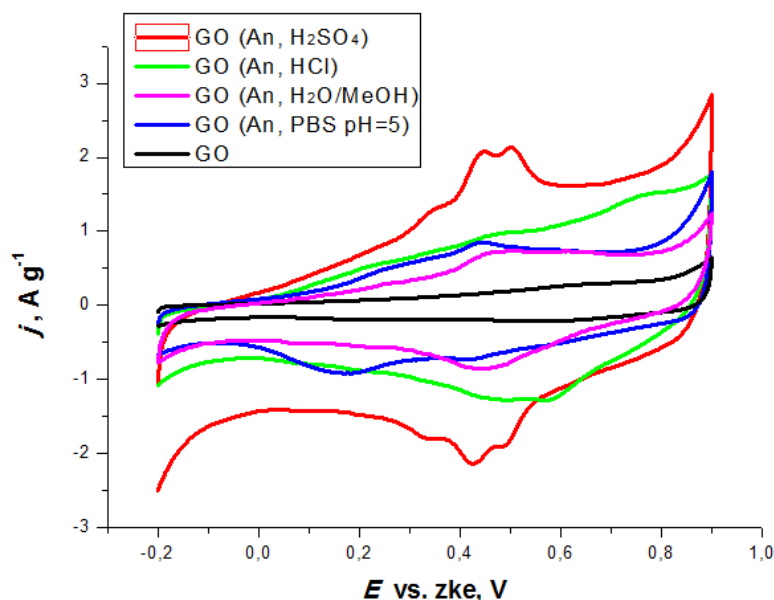


Slika 3.6.1. FT-IR spektrofotometar Perkin Elmer Instruments, Spectrum One, povezan s računalom

4. REZULTATI I RASPRAVA

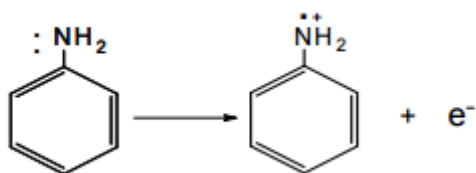
4.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Ciklički voltamogrami koji prikazuju odziv GO elektroda modificiranih s anilinom u različitim sustavima otopina prikazani su na slici 4.1.1. Svi ciklički voltamogrami pokazuju veću struju u odnosu na nemodificiranu elektrodu (crna krivulja) što potvrđuje vezanje anilina na GO. Na potencijalima između 0,4 – 0,5 V pojavljuje se par strujnih vrhova koji se mogu pripisati redoks reakciji oligomernih anilinskih molekula koje su nastale oksidacijom vezanih molekula anilina na potencijalima višim od 0,8 V.

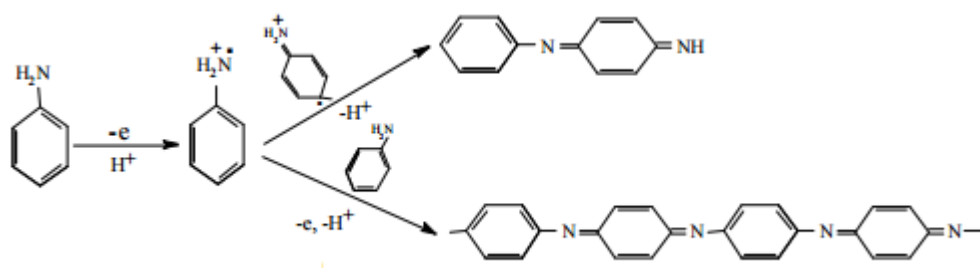


Slika 4.1.1. Ciklički voltamogrami nakon 25 ciklusa polarizacije GO elektroda modificiranih anilinom u različitim otopinama.

Naime anodnom oksidacijom anilina prema reakciji:



nastaje radikal kation koji brzom kemijskom reakcijom daje dimer:



Pod određenim oksidacijskim uvjetima oksidacijom anilina nastaju polianilinski lanci, a raspodjela produkata (dimer/polimer) ovisi o koncentraciji monomera, struji i potencijalu oksidacije.

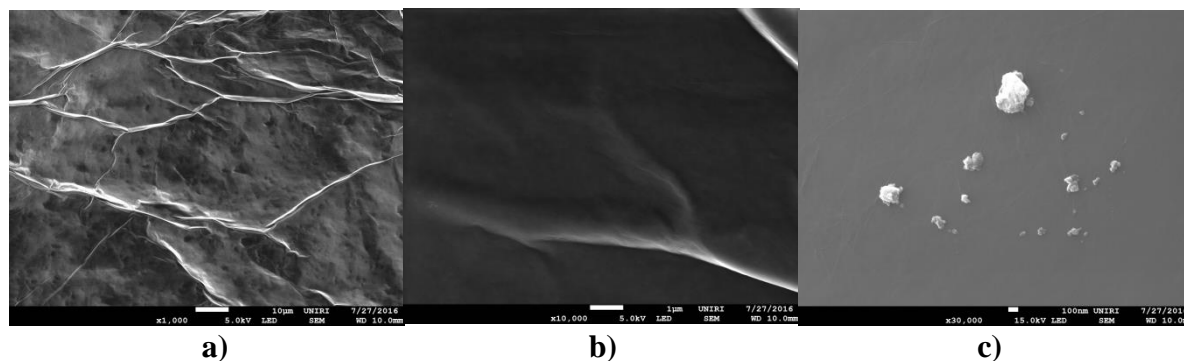
Na cikličkim voltamogramima prikazanim na slici 4.1.1. uočava se da količina nastalih produkata nakon oksidacije vezanog anilina ovisi o otapalu u kojem je provedeno vezivanje anilina na GO. Najveća količina vezanog anilina dobivena je u slučaju vezanja koje je provedeno iz sulfatno kiselog medija dok neutralni medij ne pogoduje vezanju.

Vezanje molekula anilina na GO može se odvijati kemijskim ili fizikalno-kemijskim putem. Kemijske reakcije najvjerojatnije uključuje nastanak Schiffovih baza između aromatskog amina i karbonilnih skupina GO, dok fizikalno-kemijsko vezanje može uključivati adsorpciju, π - π interakcije ili inkluziju anilina između slojeva GO. Budući da kiseli medij pogoduje vezanju može se zaključiti da je vezanje anilina na GO u kiselom mediju ili kiselinsko katalizirana reakcija nastajanja Schiffove baze ili vezanje nastaje uslijed elektrostatske interakcije pozitivno nabijene protonirane molekule anilina i negativno nabijenih karboksilnih kiselina na površini GO.

4.2. SKENIRAJUĆI ELEKTRONSKI MIKROSKOP

Morfološke karakteristike grafenovog oksida, GO, te uzoraka GO-s, GO-sc, GO-v i GO-vc određene su elektronskom pretražnom mikroskopijom.

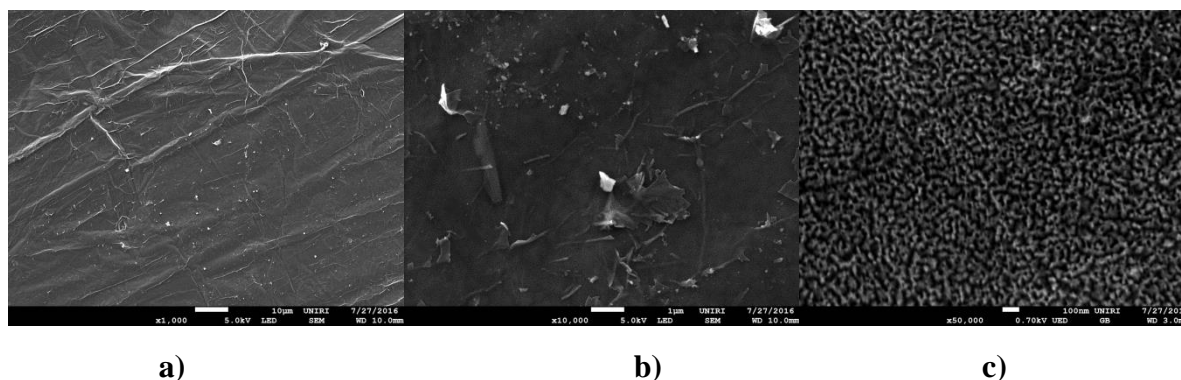
Grafenov oksid



Slika 4.2.1. a, b, c) SEM snimke GO sloja pri različitim povećanjima

Prikaz morfoloških karakteristika GO sloja prikazanog na slici 4.2.1. ukazuje na naborane listove grafenovog oksida koji tvore neuređenu strukturu. Na većim povećanjima vide se nabori listova, dok je kod najvećih povećanja uočeno prisustvo čestica koje su najvjerojatnije nečistoće ili zaostali adsorbirani oksidirani grafit nakon procesa priprave grafenovog oksida.

Uzorak GO-s

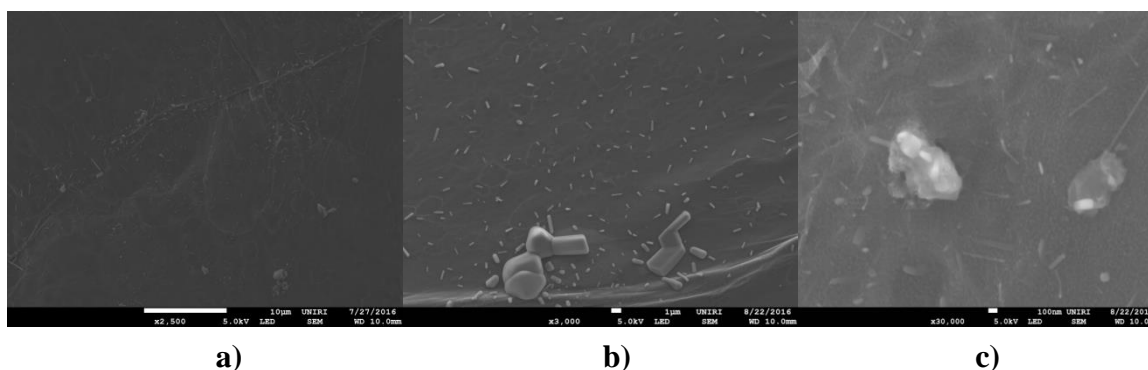


Slika 4.2.2. a, b, c) SEM snimke GO-s sloja pri različitim povećanjima

Prikaz morfoloških karakteristika GO-s sloja pri manjim povećanjima ukazuje na gusto povezane i nepravilno posložene listove neuređene strukture karakteristične za grafenov oksid. Naborane svjetlije linije predstavljaju mjesta preklapanja pojedinog lista ili slabije vodljive rubne domene. Pri većim povećanjima (10000x) uz listastu strukturu grafenova

oksida uočavaju se i čestice kristalnog oblika koje se ne javljaju na slikama GO što bi moglo ukazivati na kristaliničnu prirodu produkata nastalih oksidacijom anilina u matrici GO. Pri najvećim povećanjima (50000x) primjećuje se čestična priroda površine grafenova oksida što nije vidljivo pri istim povećanjima na uzorku GO, GO-v ili GO-vc (vidi dolje).

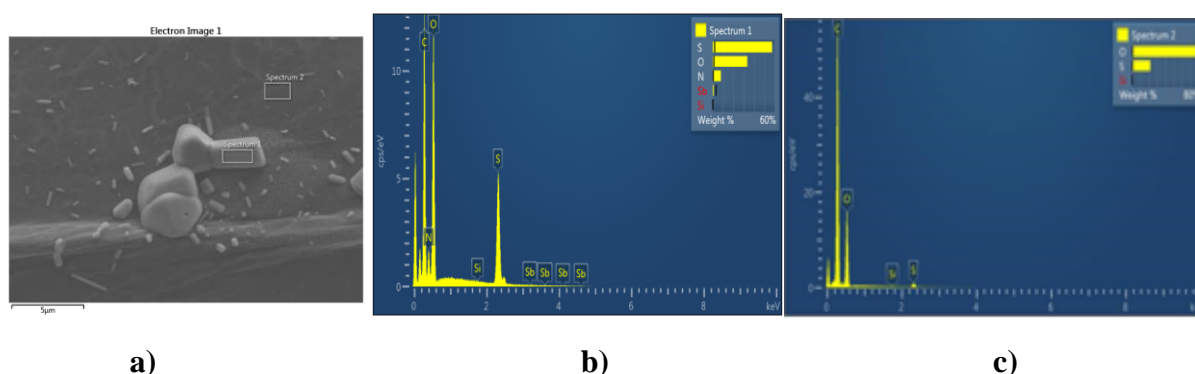
Uzorak GO-sc



Slika 4.2.3. a, b, c) SEM snimke GO-sc sloja pri različitim povećanjima

Prikaz morfoloških karakteristika GO-s sloja polariziranog tijekom 25 ciklusa u osnovnom elektrolitu (uzorak GO-sc) prikazan je na slici 4.2.3. Pri manjim povećanjima vidljivo je da su u odnosu na GO-s elektrodu, na GO-sc elektrodi listovi pravilnije posloženi. Pri većim povećanjima (3000x) uz naboranu strukturu grafenovog oksida uočavaju se i čestice stapičastog i kristaliničnog oblika. Pri najvećim povećanjima od 50 000x vide se veće čestice koje su adsorbirane na površinu grafenova oksida.

EDS analiza na GO-sc uzorku

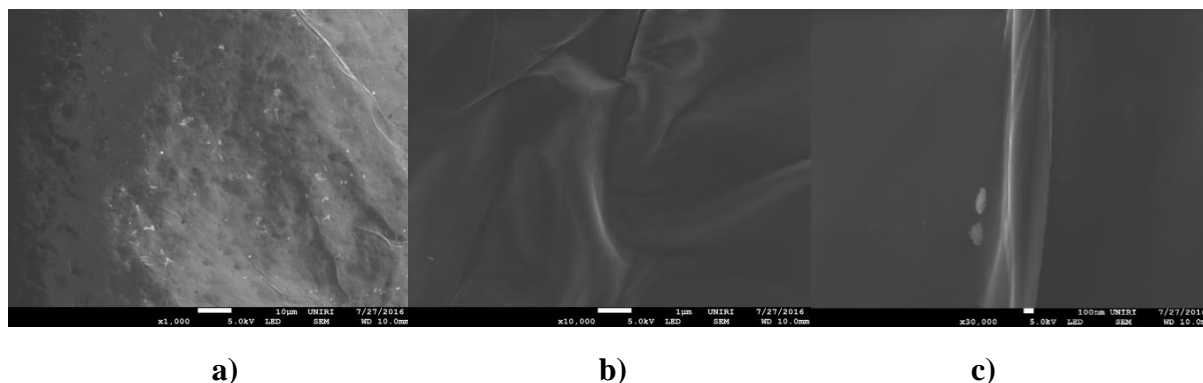


Slika 4.2.4. a, b, c) SEM-EDS snimka GO-sc sloja

Na slici 4.2.4. prikazana je SEM snimka uzorka GO-sc (slika 4.2.4a) na kojemu je označeno mjesto gdje je određen površinski sastav pomoću EDS analize (slika 4.2.4b i 4.2.4c). EDS

analizom određen je atomski sastav pri čemu je dokazana prisutnost C, O, N i S atoma na površini uzorka što najvjerojatnije znači da kristalinične nakupine na površini GO zapravo sulfatom dopirani polianilinski lanci.

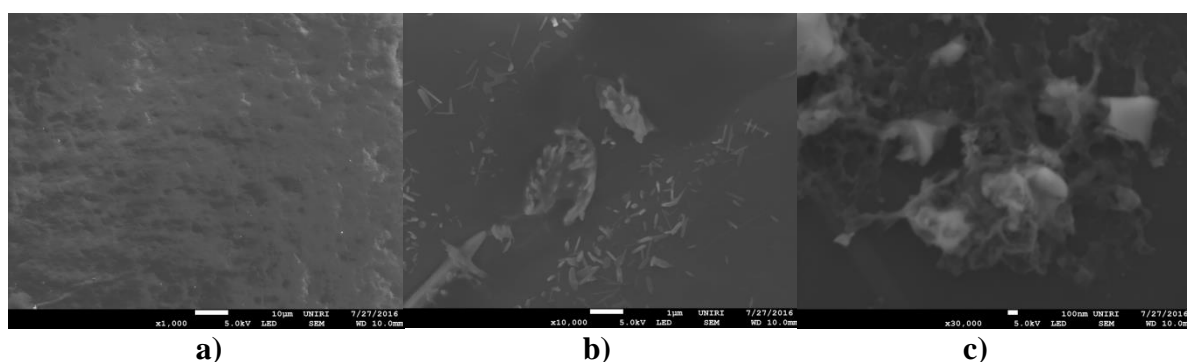
Uzorak GO-v



Slika 4.2.5. a, b, c) SEM snimka GO-v sloja pri različitim povećanjima

Prikaz morfoloških karakteristika GO-v sloja prikazanog na slici 4.2.5. ukazuje na kompaktniju strukturu sloja gdje se ne vide morfološke karakteristike tipične za GO sloj. Kod većih povećanja (10000x) uočavaju se slojevite strukture karakteristične za listove grafenovog oksida dok kod najvećih povećanja (30000x) nije zabilježena prisutnost zrnastih oblika kao u uzorku GO-s i GO-sc.

Uzorak GO-vc



Slika 4.2.6. a, b, c) SEM snimka GO-vc sloja pri različitim povećanjima

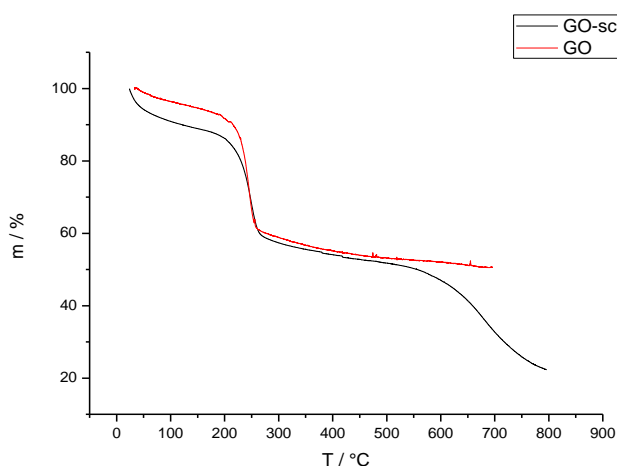
Prikaz morfoloških karakteristika GO-v sloja nakon polarizacije elektrode u osnovnom elektrolitu prikazanog na slici 4.2.6. ukazuje na kompaktniju strukturu u odnosu na sam GO uzorak. Slično kao i kod GO-sc uzorka i u ovom slučaju se kod većih povećanja nakon polarizacije elektrode uočavaju strukture koje se mogu pripisati produktima oksidacije anilina.

Međutim, u ovom slučaju produkti su igličaste i spužvaste strukture koje nisu prisutne u uzorku GO-v. Struktura čestica nakon polarizacije elektrode na ovom uzorku je više amorfna u odnosu na GO-sc uzorak.

4.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Metodom termogravimetrijske analize ispitani su uzorci GO i GO-sc. Termogravimetrijskom analizom moguće je doći do informacija o termalnoj stabilnosti uzorka te u slučaju GO količine kisika u ispitivanom uzorku. U inertnoj atmosferi dolazi do uklanjanja kisika iz strukture uzorka i do gubitka mase. Na temperaturi do oko 100 °C uočava se gubitak interkalirane vode u uzorku grafenova oksida i funkcionaliziranom uzorku. Vidljivo je da funkcionalizirani uzorak sadrži više vode od uzorka GO. Kod uzorka GO dolazi do gubitka mase zbog raspada kisikovih funkcionalnih skupina na temperaturama oko 200 °C nakon kojih je gubitak mase blaži i pri 600 °C on iznosi oko 51,8 %. Kod uzorka GO-sc do gubitka mase dolazi također oko 200 °C odakle se nastavlja do temperatura od oko 600 °C te je pri toj temperaturi ukupni gubitak mase uzorka GO-sc oko 47 % što je rezultat termalnog raspada i karbonizacije polimera uz uklanjanje nekih funkcionalnih grupa u GO ^[11,12].

Relativno manji gubitak mase u temperaturnom području raspada kisikovih skupina (200-600 °C) u uzorku GO-sc dovodi do zaključka da je prilikom funkcionalizacije došlo i do redukcije samog grafenovog oksida. Na temperaturama višim od 600 °C u uzorku GO ne dolazi do značajnijeg gubitka mase te on iznosi 51 %. U uzorku GO-sc nakon 550 °C dolazi do postepenog gubitka mase te on pri 700 °C iznosi oko 39 % što se može pripisati stvaranju aromatskih i supstituiranih aromatskih segmenata (nusprodukata) nastalih degradacijom lanaca polimera/oligomera nastalih oksidacijom vezanog anilina.

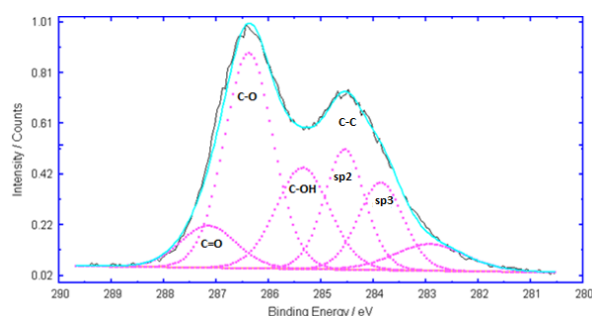


Slika 4.3.1. Termogravimetrijska analiza uzoraka u rasponu od 25 do 700 °C, brzinom promjene od 10 °C min⁻¹

4.4. RENDGENSKA FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA (XPS METODA)

Da bi se utvrdila razlika u kemijskom sastavu površine GO i modificiranih uzoraka snimljeni su C1s XPS spektri uzoraka GO, GO-s, GO-sc, GO-v i GO-vc. Rezultati su dani na slikama 4.4.1 – 4.4.5.

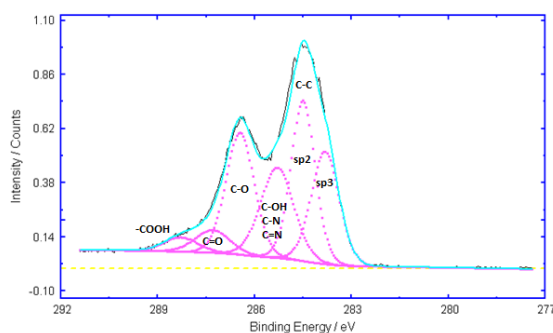
Uzorak GO



Slika 4.4.1. C1s spektar GO

Na slici 4.4.1. prikazan je C1s spektar grafenovog oksida, GO, unutar kojeg je fitirano pet različitih komponenti spektra s vezujućim energijama (BE) od 283.86, 284.55, 285.35, 286.38 i 287.15 eV koje redom pripadaju sp^3 hibridiziranim C atomima, sp^2 hibridiziranim C atomima, C-OH, C-O te C=O vezi. Kao što se može i očekivati za GO, spektar pokazuje postojanje različitih kisikovih funkcionalnih skupina ali i domenu sp^2 hibridiziranog C atoma.

Uzorak GO-s

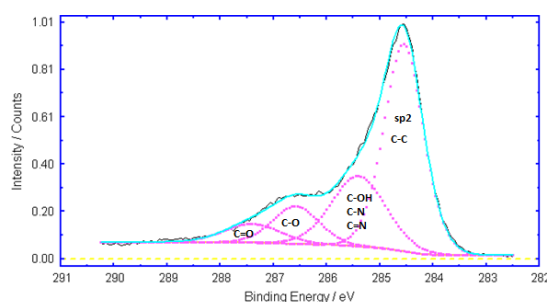


Slika 4.4.2. C1s spektar GO-s

Na slici 4.4.2. prikazan je C1s spektar grafenovog oksida inkubiranog u 0.1 M otopini anilina u 1 M H₂SO₄. Za razliku od uzorka GO čiji spektar je prikazan na slici 4.4.1 uzorak GO-s sadrži oko 5 % dušika što se primjećuje na širokom spektru (nije prikazano u ovom radu). Spektar pokazuje glavne vrhove pri 283.8, 284.5, 285.3, 286.4, 287.3 i 288.3 eV koji po vezujućim energijama pripadaju redom sp³ hibridiziranom ugljiku, sp² hibridiziranom ugljiku, C-OH/C-N/C=N, -C-O, -C=O te -COOH skupinama. Vezne energije C-OH, C-N i C=N veza su vrlo bliske i vrlo ih je teško razdvojiti na XPS spektrima.

Spektar inkubiranog uzorka GO u 1 M H₂SO₄ u odnosu na spektar čistog GO pokazuje redukciju oksidnih vrsta nakon inkubacije u otopini anilina što je vidljivo iz smanjenja intenziteta pika pri 286.45 eV karakterističnog za C-O funkcionalne skupine. Uz to, nakon inkubacije dolazi i do porasta intenziteta sp² hibridiziranih C atoma, odnosno porasta aromatičnosti s porastom stupnja redukcije.

Uzorak GO-sc



Slika 4.4.3. C1s spektar GO-sc

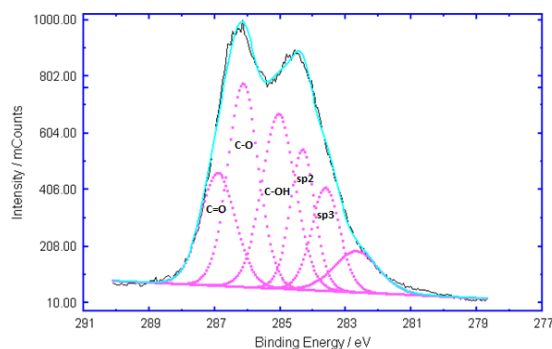
Na slici 4.4.3. prikazan je C1s spektar grafenovog oksida inkubiranog u 0.1 M otopini anilina u 1 M H₂SO₄ te naknadno polariziranog tijekom 25 ciklusa u osnovnom elektrolitu u granicama potencijala od -0.2 -0.9 V. Spektar pokazuje glavne vrhove pri 284.5, 285.4, 286.6 i 287.4 eV koji po vezujućim energijama pripadaju redom sp² hibridiziranom ugljiku, C-OH/C-N/C=N, -C-O, te -C=O skupinama.

Ako se usporedi spektar inkubiranog uzorka te inkubiranog uzorka nakon cikliranja vidljivo je da dolazi do sve značajnije redukcije oksidnih vrsta vezanih za listove grafenovog oksida te značajnog porasta intenziteta pika pri 284.5 eV u odnosu na inkubirani uzorak što sugerira da je došlo do značajnijeg porasta aromatičnosti, odnosno regeneracije sp² hibridiziranih domena na uzorku. U tablici 4.4.1 su dani sastavi ispitivanih uzoraka GO, GO-s i Go-sc.

Tablica 4.4.1. Usporedba sastava uzoraka GO, GO-s i GO-sc određenih iz površine pojedinog pika izvedenih iz C1s spektra

	sp ³ -C, % (283.6 eV)	sp ² -C, % (284.3 eV)	C-OH, % (285.05 eV)	C-O, % (286.13 eV)	C=O, % (286.9 eV)	C≡Si, % (282.67 eV)
Uzorak						
GO	13.06	16.96	18.67	36.16	8.08	6.53
GO-s	21.28	26.38	20.28	23.44	16.42	--
GO-sc	--	55.45	25.69	11.73	7.13	--

Uzorak GO-v

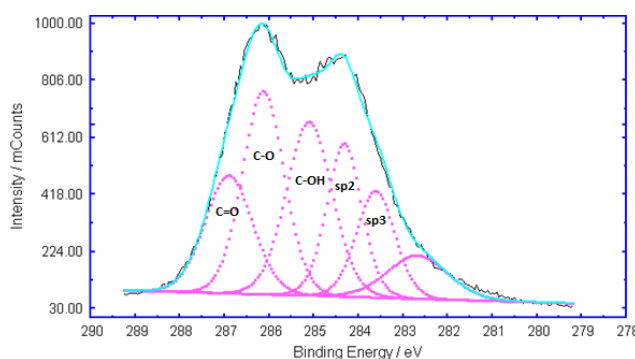


Slika 4.4.4. C1s spektar GO-v

Na slici 4.4.4. prikazan je spektar uzorka GO inkubiranog u 0.1 M otopini anilina u sustavu voda-metanol koji prikazuje pet karakterističnih pikova pri 283.6, 284.32, 285.05, 286.13 te 286.9 eV koji redom odgovaraju sp³ i sp² hibridiziranom ugljiku, C-OH, C-O te C=O vezi.

Uspoređujući spektre čistog grafenovog oksida te grafenovog oksida inkubiranog u sustavu voda-metanol vidljivo je da nije došlo do značajnije redukcije oksidnih vrsta kao ni značajnije regeneracije sp² hibridiziranih domena kao što je to slučaj kod inkubacije anilina u sulfatno kiselom mediju.

Uzorak GO-vc



Slika 4.4.5. C1s spektar GO-vc

Na slici 4.4.5. prikazan je spektar uzorka GO inkubiranog u 0.1 M otopini anilina u sustavu voda-metanol koji je naknadno polariziran tijekom 25 ciklusa u osnovnom elektrolitu. Spektar prikazuje pet karakterističnih pikova pri 283.6, 284.32, 285.05, 286.13 te 286.9 eV koji redom odgovaraju sp^2 i sp^3 hibridiziranom ugljiku, C-OH, C-O te C=O vezi.

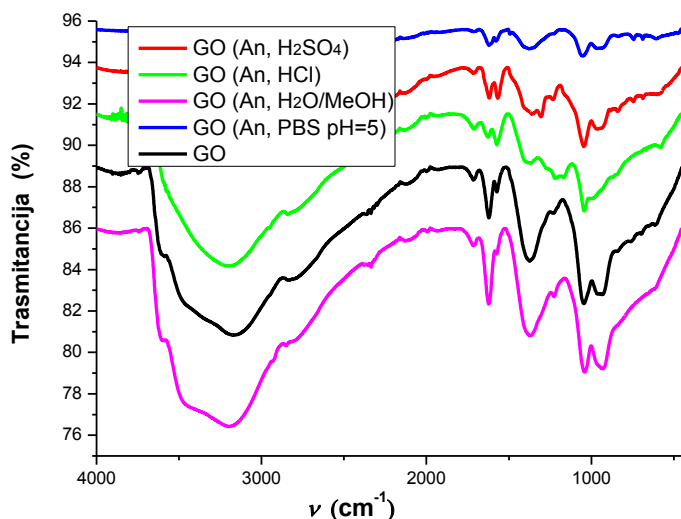
U odnosu na spektar uzorka koji je inkubiran, vidljivo je da nakon polarizacije elektrode ne dolazi do značajnih promjena u izgledu C1s spektra kao ni do smanjenja oksidnih vrsta ili regeneraciju sp^2 domena.

U tablici 4.4.2 su dani sastavi ispitivanih uzoraka GO, GO-v i Go-vc.

Tablica 4.4.2. Usporedba sastava uzoraka GO, GO-v i GO-vc određenih iz površine pojedinog pika izvedenih iz C1s spektra

	sp3-C, %	sp2-C, %	C-OH, %	C-O, %	C=O, %	C≡Si, %
Uzorak	(283.6 eV)	(284.3 eV)	(285.05 eV)	(286.13 eV)	(286.9 eV)	(282.67 eV)
GO	13.06	16.96	18.67	36.16	8.08	6.53
GO-v	12.05	14.24	24.19	25.68	16.42	7.58
GO-vc	12.04	15.7	23.29	24.84	16.26	7.71

4.5. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FURIEROVOM TRANSFORMACIJOM SIGNALA (FTIR METODA)



Slika 4.5.1. FTIR-ATR spektar čisto GO i modificiranih uzoraka

Na slici 4.5.1. prikazan je FTIR – ATR spektar čistog GO i modificiranih uzoraka. U odnosu na čisti GO u modificiranim uzorcima pojavljuju se nove apsorpcijske vrpce karakteristične za istežanje C=N veze pri 1566 cm⁻¹, te vezu C-N pri 1300 cm⁻¹.

Usporedbom FTIR spektra za GO elektrodu, elektrodu GO s akumuliranim anilinom i elektrodu nakon cikliranja mogu se donijeti zaključci o strukturi materijala na elektrodi. U slučaju GO široki apsorpcijski maksimum iznad 3000 cm⁻¹ rezultat je rasteznih vibracija hidroksilne skupine (-OH) što ujedno dokazuje njezinu prisutnost. Valencijska vibracija ove skupine karakteristična je za fenole, alkohole i vodu i najčešće se javlja u području od 3000 do 3650 cm⁻¹. Slabo izraženi vrh oko 1720 cm⁻¹ odgovara rasteznim vibracijama karbonilne skupine (-C=O). Maksimumi oko 1600 cm⁻¹ karakteristični su za rastezne vibracije nesimetričnih C=C veza [13]. Rastezne vibracije -C-O veza uzrokuju apsorpcijske maksimume u obliku dubleta u području 950-1260 cm⁻¹. Karakteristični vrhovi za -C-O skupinu ukazuju na postojanje hidroksilnih i epoksidnih skupina unutar strukture GO. Vrh na 1380 cm⁻¹ karakterističan je za etere. Dobivene vrpce ukazuju da su unutar grafenske strukture zastupljene kisikove funkcionalne skupine i u suglasnosti su s rezultatima dobivenim XPS spektroskopijom.

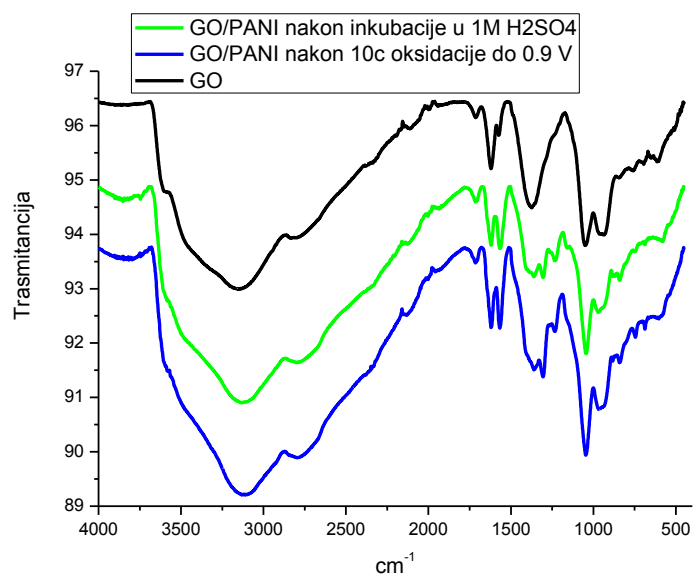
FTIR spektri modificiranih uzoraka GO u različitim otopinama prikazani su na slici 4.5.3 a usporedba spektra GO, GO-s i GO-sc na slici 4.5.2.

Spektar elektrode GO nakon modifikacije pokazuje dodatne vrpce što se može povezati s formiranjem polimernih ili oligomernih struktura nastalih iz molekule anilina (slika 4.5.2.). U slučaju kad je akumulacija anilina provedena iz kisele otopine registrirana je vrpca s maksimumom kod 1560 cm^{-1} što odgovara C-N vibraciji kod kinoidne polianilinske strukture, vrpca kod 1260 cm^{-1} što odgovara C-N vibracijama za benzoidni prsten, kod 1159 cm^{-1} i 835 cm^{-1} što odgovara C-H vibracijama te vrhovi kod 743 cm^{-1} i 686 cm^{-1} što odgovara deformaciji aromatskog prstena kod polianilina. S obzirom da su navedeni vrhovi karakteristični za polianilin i nisu zabilježeni u spektru GO može se zaključiti da je u slučaju akumulacije anilina iz kiselih otopina došlo do kemijske reakcije između GO i anilina pri čemu je nastao polianilin ili njegov oligomer. Nakon što je elektroda modificirana polarizacijom u kiselom mediju dobiveni spektri ostaju slični spektrima nakon akumulacije pa se može zaključiti da su sličnih produkti prisutni na elektrodi nakon akumulacije i nakon polarizacije.

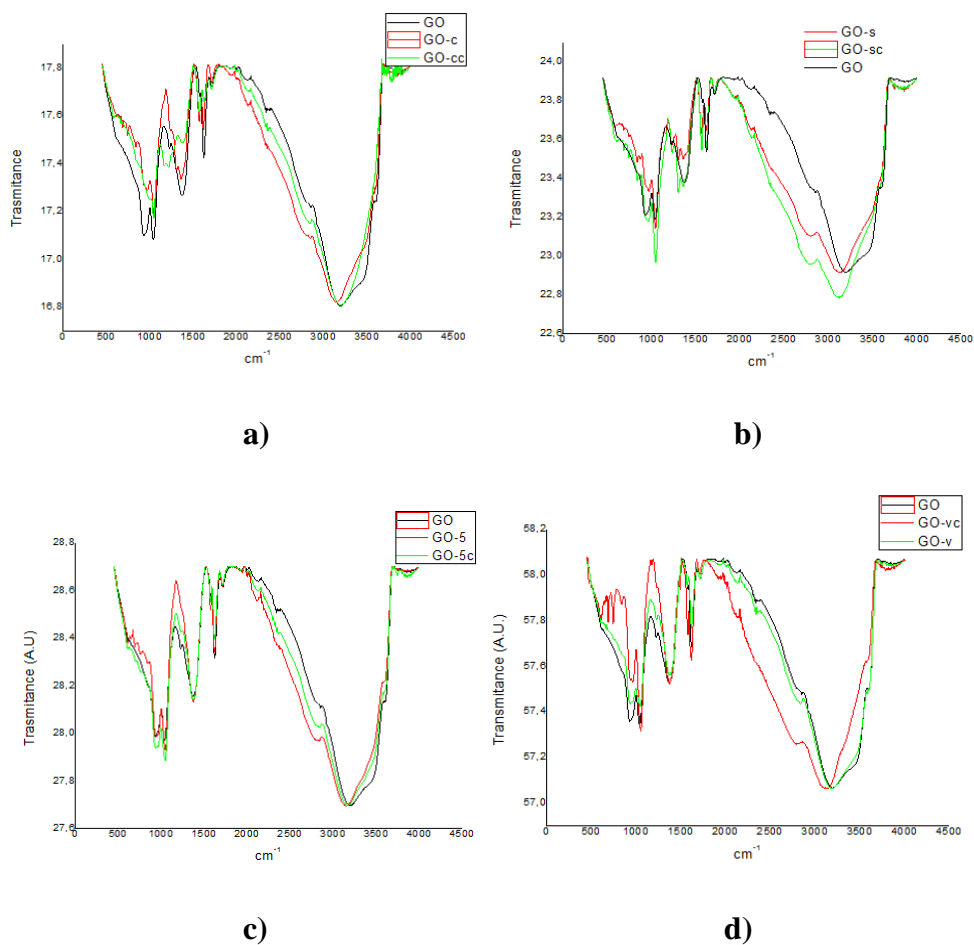
Akumulacija anilina u otopini pufera nije rezultirala promjenama u strukturi GO, a isto tako do promjene nije došlo ni tijekom naknadne polarizacije što navodi na zaključak da elektrodu nije moguće modificirati u spomenutoj otopini.

Kada je isti postupak proveden u metanolu tijekom akumulacije nije došlo do značajnijih promjena u strukturi GO, no tijekom naknadne polarizacije ove elektrode u kiselini javljaju se vrhovi karakteristični za polianilin. U ovom slučaju je izražen i vrh pri 1496 cm^{-1} koji odgovara C-C vibracijama benzoidnog prstena polianilina. Stoga se može zaključiti da tijekom akumulacije nije došlo do oksidacije anilina već samo do fizikalne adsorpcije anilina na strukturu GO. Do oksidacije monomera dolazi tek nakon polarizacije elektrode u kiseloj otopini.

Dosadašnja istraživanja su pokazala da odnos vrpce pri 1620 cm^{-1} i 1715 cm^{-1} može ukazati na stupanj redukcije GO ^[14]. Naime prilikom redukcije GO smanjuje se intenzitet vrpce pri 1620 cm^{-1} naprema intenzitetu vrpce kod 1715 cm^{-1} što je povezano s uklanjanjem kisikovih funkcionalnih skupina. Odnos navedenih vrpce dobiven u raznim otopinama ukazuje da u kiselom mediju dolazi do redukcije GO s anilinom dok u otopini metanola nisu zabilježen promjene koje bi mogle ukazati na njihovu međusobnu reakciju. S obzirom da je prisustvo oligomernih i polimernih struktura za otopinu metanola zabilježeno tek nakon polarizacije elektrode očito je da tijekom akumulacije anilina u otopini metanola dolazi do fizikalne adsorpcije anilina na površinu GO. Adsorbirani anilin tijekom polarizacije se oksidira pri čemu nastaje polimerna ili oligomerna struktura.



Slika 4.5.2. FTIR spektar uzorka GO, GO-s nakon inkubacije u 1M H₂SO₄ i GO-sc nakon 25 ciklusa cikliranja od -0.2 do 0.9V u 1M H₂SO₄



Slika 4.5.3. a, b, c, d) FTIR spektri uzoraka GO-c, GO-s, GO-5 i GO-v

5. ZAKLJUČCI

- Provedena je uspješna priprava GO i spektroskopska karakterizacije pripremljenih elektroda cikličkom voltametrijom, SEM metodom, TGA metodom, XPS metodom i FTIR metodom.
- Ciklički voltamogrami pokazuju veću struju u odnosu na nemodificiranu elektrodu što potvrđuje vezanje anilina na GO.
- Prema podacima dobivenim cikličkom voltametrijom uočeno je da je najveća količina vezanog anilina na površinu GO postignuta u sulfatno kiselom mediju što navodi na zaključak kiseli medij pogoduje vezanju.
- SEM analizom potvrđeno je vezanje anilina u kiselom mediju te postojanje strukturnih defekata i nepravilnosti GO.
- TGA analizom potvrđeno je da se u procesu redukcije uspješno uklanja kisik.
- Rezultati XPS analiza pokazuju da u kiselom mediju dolazi do redukcije oksidnih vrsta vezanih za listove grafenovog oksida što sugerira da je došlo do značajnijeg porasta aromatičnosti, odnosno regeneracije sp^2 hibridiziranih domena na uzorku.
- FTIR analizom potvrđena prisutnost OH i epoksidnih skupina unutar strukture GO.
- Dobivene vrpce ukazuju da su unutar grafenske strukture zastupljene kisikove funkcionalne skupine i u suglasnosti su s rezultatima dobivenim XPS spektroskopijom.
- U slučaju akumulacije anilina iz kiselih otopina došlo je do kemijske reakcije između GO i anilina pri čemu je nastao polianilin ili njegov oligomer.
- Sličnih produkti prisutni su na elektrodi nakon akumulacije i nakon polarizacije.
- Akumulacija anilina u otopini pufera nije rezultirala promjenama u strukturi GO, a isto tako do promjene nije došlo ni tijekom naknadne polarizacije što navodi na zaključak da elektrodu nije moguće modificirati u spomenutoj otopini.
- Akumulacija anilina u otopini voda/metanol u omjeru 9:1 nije došlo do značajnijih promjena u strukturi GO, no tijekom naknadne polarizacije ove elektrode u kiselini javljaju se vrhovi karakteristični za polianilin.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

SIMBOLI:

A - površina elektrode, m^2

E_{kon} - konačni potencijal, V

$E_{poč}$ - početni potencijal, V

KRATICE:

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

GO- grafenov oksid

GO-5 - grafenov oksid inkubiran u 0,1 M otopini anilina u fosfatnom puferu pH=5

GO-5c - uzorak *GO-5* nakon polarizacije cikličkom voltametrijom tijekom 25 ciklusa u osnovnom elektrolitu u granicama potencijala od -0.2 -0.9 V ($v=50$ mV/s)

GO-c - grafenov oksid inkubiran u 0,1 M otopini anilina u 1 M HCl

GO-cc - uzorak *GO-c* nakon polarizacije cikličkom voltametrijom tijekom 25 ciklusa u osnovnom elektrolitu u granicama potencijala od -0.2 -0.9 V ($v=50$ mV/s)

GO-s – grafenov oksid inkubiran u 0,1 M otopini anilina u 1 M H_2SO_4

GO-sc – uzorak *GO-s* nakon polarizacije cikličkom voltametrijom tijekom 25 ciklusa u osnovnom elektrolitu u granicama potencijala od -0.2 -0.9 V ($v=50$ mV/s)

GO-v - grafenov oksid inkubiran u 0,1 M otopini anilina u otopini voda/metanol u omjeru 9:1

GO-vc - uzorak *GO-v* nakon polarizacije cikličkom voltametrijom tijekom 25 ciklusa u osnovnom elektrolitu u granicama potencijala od -0.2 -0.9 V ($v=50$ mV/s)

PANI- polianilin

rGO- reducirani grafenov oksid

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

TGA – termogravimetrijska analiza

XPS - rendgenska fotoelektronska spektroskopija

ZKE- zasićena kalomel elektroda

7. LITERATURA

1. L. Liu, J. Tang, J. Gooding, Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene, J. Mater. Chem., 2012.
2. Dan Li and Richard B. Kaner, Graphene-Based Materials, Vol. 320, Issue 5880, pp. 1170-1171; Science 30 May 2008.
3. L. Wang, X. Lu, S. Lei, Y. Song, Graphene-based polyaniline nanocomposites preparation, properties and application, J. Mater. Chem. A, 2014., 4491-4509
4. Acik, Muge; Lee, Geunsik; Mattevi, Cecilia; Pirkle, Adam; Wallace, The Role of Oxygen during Thermal Reduction, The Journal of Physical Chemistry C, Volume 115 issue 40, 2011.
5. Sergio H. Dominguez, Rodrigo V. Salvatierra and Aldo J. G. Zarbin, Polymer-Graphene Nanocomposites, 1996.
6. Takeo Ohsaka; Yukio Ohnuki; Noboru Oyama; Gen Katagiri; Koichi, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry Volume 161 issue 2, 1984.
7. Susan Swapp, Scanning Electron Microscopy (SEM), University of Wyoming, Geochemical Instrumentation and Analysis, URL: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (2016-09-01)
8. Paul Gabbott, Principles and Applications of Thermal Analysis, Chichester, John Wiley & Sons, 2007.
9. C.R. Brundle, A.D. Baker, Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Academic Press, 1987
10. D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, Tailoring polypyrrole supercapacitive properties by intercalation of graphene oxide within the layer, Electrochimica Acta 193, 2016., 311-320
11. L.W. Ji, M.M. Rao, H.M. Zheng, L. Zhang, Y.C. Li, W.H. Duan, J.H. Guo, E.J. Cairns, Y. G. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 133, 2011., 18522
12. S. Liu, J.Q. Tian, L. Wang, Y.L. Luo, X.P. Sun, Analyst 136, 2011., 4898.
13. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama, SKTH / Kemija u industriji, Zagreb, 1982.

14. Changyan Xu, Xiaomei Shi, An Ji, Lina Shi, Chen Zhou, and Yunqi Cui, Fabrication and Characteristics of Reduced Graphene Oxide Produced with Different Green Reductants, 2015.

ŽIVOTOPIS

Ena Peričić rođena je 14.8.1993. u Požegi. Završava Osnovnu školu Julija Kempfa u Požegi 2008. godine i iste godine upisuje Gimnaziju u Požegi. Godine 2012. je maturirala te upisala preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Na drugoj godini uspješno odrađuje stručnu praksu u Jamnica d.d.